

ADEMAR RAMOS FERREIRA

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E ESPECTROSCÓPICA DE ÁCIDOS HÚMICOS
E SEDIMENTOS RETIRADOS DA BAÍA DE GUARATUBA-PR
E AVALIAÇÃO DO NÍVEL DE POLUIÇÃO AMBIENTAL**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Química, Área de Concentração: Química Analítica do Curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientador:

Prof. Dr. Antonio Salvio Mangrich

Co-orientadora:

Prof.^a Dr.^a Iara Messerschmidt

CURITIBA

2006

**Aos meus pais, Joaquim e Teresinha, a quem sou eternamente grato pelos ensinamentos de amor, carinho, trabalho, esperança e fé.
Com amor.
Dedico.**

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, criador de tudo, que me deu a vida e forças para vivê-la e vivenciá-la segundo seus ensinamentos.

A meus pais, Joaquim e Teresinha, que sempre me apoiaram nos momentos difíceis. A meus irmãos: Aparecido, José, Rosimar e Eliane, obrigado por tudo e por estarem sempre ao meu lado, e as minhas cunhadas e cunhado: Edina, Isabele e Paulo, obrigado.

A minha noiva, Francielle, que esteve sempre comigo, me dando forças e não me deixando desanimar.

A professora Iara Messerschmidt pela orientação, apoio, amizade e especial tolerância, aturando meus atrasos e dificuldades.

Ao professor Antonio Salvio Mangrich, pela orientação, amizade e grande apoio.

Aos Professores Lauro Camargo Dias Junior e Patricio Peralta Zamora pelas sugestões e críticas realizadas sobre o trabalho no exame de qualificação.

Ao professor André Henrique Rosa, da Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho” (UNESP – Sorocaba) pela valiosa colaboração e gentileza em participar da Banca Examinadora.

Ao professor Patricio Peralta Zamora, do DQ/UFPR pela grande amizade e apoio desde o tempo de graduação e pela valiosa colaboração e gentileza em participar da Banca Examinadora.

Aos tutores do grupo PET-Química, professores Flávio Massao Matsumoto, Izaura Hiroko Kuwabara e Cláudio Antonio Tonegutti pelo grande apoio, amizade e pelos ensinamentos sobre ciência, educação e vida.

Aos amigos do laboratório: Andréia, Araújo, Betânia, Claudia, Cristiane, Cristiana, Elisete, Fábio, Íssis, Jenifer, Júlio, Júlio Caetano, Kátia, Regiane, Rodrigo, Ronei e Sílvio pela amizade, companheirismo e grandes ajudas.

Aos amigos do grupo PET, do tempo de graduação e de pós: Adriano, Ana, Araújo, Elenice, Fábio, Gilcéia, Karol, Luciane, Maisa, Marília, Nevilde, Renan, Sílvio, Suzanne, Talita, Vânia e Vannia, pela agradável convivência, ajuda, amizade, brincadeiras e risadas.

Ao curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Paraná.

Aos professores e funcionários do Departamento de Química.

“Não é o desafio com que nos deparamos que determina quem somos e o que
estamos nos tornando, mas a maneira com que respondemos ao desafio.
Somos combatentes, idealistas, mas plenamente conscientes.
Porque o ter consciência não nos obriga a ter teoria sobre as coisas:
só nos obriga a sermos conscientes.
Problemas para vencer, liberdade para provar.
E, enquanto acreditamos no nosso sonho, nada é por acaso “.

(Henfil)

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	vi
LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	x
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xii
1) INTRODUÇÃO	1
1.1) MATÉRIA ORGÂNICA.....	5
1.2) O MANGUE	13
1.3) CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA.....	19
1.4) A CIDADE DE GUARATUBA	22
1.5) IMPACTOS AMBIENTAIS	26
1.6) ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS.....	29
1.6.1) Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	29
1.6.2) Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier por Reflectância Difusa (DRIFT)	31
1.6.3) Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-Vis).....	33
1.6.4) Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)	35
1.6.5) Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES)	38
1.6.6) Difractometria de Raios-X (XRD)	39
1.7) ANÁLISE QUIMIOMÉTRICA	40
2) OBJETIVOS	42
3) MATERIAIS E MÉTODOS	44
3.1) COLETA DE AMOSTRAS DE SEDIMENTOS.....	44
3.2) EXTRAÇÃO DOS ÁCIDOS HÚMICOS UTILIZANDO-SE O MÉTODO SUGERIDO PELA “INTERNATIONAL HUMIC SUBSTANCES SOCIETY (IHSS)”.....	46
3.3) ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS.....	48
3.3.1) Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier por Reflectância Difusa (DRIFT) e por Transmitância (FTIR).....	48
3.3.2) Espectroscopia no Ultravioleta-Visível por Reflectância Difusa (DRUV-Vis)	48
3.3.3) Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)	49
3.3.4) Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES)	49
3.3.5) Difractometria de Raios-X (XRD)	50
3.4) TEOR DE UMIDADE E MATÉRIA ORGÂNICA	50
3.5) ANÁLISES QUIMIOMÉTRICAS.....	51
4) RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1) SEDIMENTOS	52
4.1.1) Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier por Reflectância Difusa	52
4.1.2) Análise de Componentes Principais (PCA) dos Dados de DRIFT	58
4.1.3) Espectroscopia no Ultravioleta-Visível por Reflectância Difusa (DRUV-Vis)	64

4.1.4) Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)	65
4.1.5) Umidade e Matéria Orgânica	69
4.1.6) Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES)	70
4.1.7) Difração de Raios-X (XRD)	777
4.2) ÁCIDOS HÚMICOS	800
4.2.1) Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier por Transmitância.....	800
4.2.2) Espectroscopia no Ultravioleta-Visível por Reflectância Difusa (DRUV-Vis)	833
4.2.3) Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)	855
4.2.4) Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES)	877
4.2.5) Difração de Raios-X (XRD)	900
5) CONCLUSÃO	922
6) REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	944

LISTA DE TABELAS

TABELA 01 - VALORES DO TEOR DE UMIDADE, MATÉRIA ORGÂNICA E CINZAS DAS AMOSTRAS ESTUDADAS.....	69
TABELA 02 - CONCENTRAÇÕES DE METAIS (Al, Fe, Cu, Co, Mn, Zn, Pb E Cd) NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTOS.....	70
TABELA 03 - COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO LINEAR DE PEARSON ENTRE OS PARES DE VARIÁVEIS.....	74
TABELA 04 - REFLEXÕES E FÓRMULAS QUÍMICAS PARA ALGUNS MINERAIS (BRINDLEY AND BROWN, 1980 E NAIDJA <i>et al.</i> , 2002).....	78
TABELA 05 - RAZÕES E_4/E_6 E A_2/A_4 DAS AMOSTRAS DE ÁCIDOS HÚMICOS.....	84
TABELA 06 - CONCENTRAÇÕES DE METAIS (Al, Fe, Cu, Co, Mn, Zn, Pb E Cd) NAS AMOSTRAS DE ÁCIDOS HÚMICOS.....	88

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 01 - REAÇÕES DA DEGRADAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA EM CONDIÇÕES AERÓBIAS E ANAERÓBIAS.....	06
FIGURA 02 - PRINCIPAIS VIAS PROPOSTAS PARA A FORMAÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS PELA DECOMPOSIÇÃO DE RESÍDUOS ANIMAIS/VEGETAIS NO SOLO (ADAPTADA DE STEVENSON, 1994 CITADO POR ROCHA & ROSA, 2003).....	07
FIGURA 03 - ESTRUTURA ESQUEMÁTICA PROPOSTA PARA AH MOSTRANDO OS DIVERSOS GRUPOS FUNCIONAIS, ESTRUTURAS AROMÁTICAS E ALIFÁTICAS (ADAPTADA DE SCHULTEN, 1995).....	11
FIGURA 04 - PROPOSTA DA FUNÇÃO MEDIADORA DAS SH NA OXIDAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA E REDUÇÃO DO Fe (III). ADAPTADA DE LOVLEY <i>et al.</i> , 1996 APUD SILVA, 2001).....	12
FIGURA 05 - MAPA DO LITORAL PARANAENSE MOSTRANDO SISTEMAS ESTUARINOS BAÍA DE GUARATUBA E BAÍA DE PARANAGUÁ.....	19
FIGURA 06 - MAPA DO LITORAL PARANAENSE MOSTRANDO OS PRINCIPAIS RIOS E ÁREAS DE MANGUE, A = COMPLEXO ESTUARINO BAÍA DO PARANAGUÁ E B = BAÍA DE GUARATUBA.....	21
FIGURA 07 - IMAGEM DE SATÉLITE DA BAÍA DE GUARATUBA. AS ÁREAS COM COLORAÇÃO MARROM ESCURA REPRESENTAM MANGUEZAIS.....	22
FIGURA 08 - AVE GUARÁ. ESPÉCIE: <i>Eudocimus ruber</i> (PDIGUARATUBA, 2002).....	24
FIGURA 09 - VISTA PARCIAL DO MANGUE DO BOGUAÇU (SENNES, 2004).....	25
FIGURA 10 - CANALIZAÇÃO DE ESGOTO DOMÉSTICO NO MANGUE DO BOGUAÇU (SENNES, 2004).....	26
FIGURA 11 - ESQUEMA DA ESTABILIZAÇÃO DO RADICAL LIVRE PARA-SEMIQUINONAS (SCHULTEN & SCHNITZER, 1993).	37
FIGURA 12 - MAPA DO COMPLEXO ESTUARINO BAÍA DE GUARATUBA E DAS ÁREAS DE COLETA DE SEDIMENTOS.....	45
FIGURA 13 - FLUXOGRAMA DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO DE ÁCIDOS HÚMICOS RECOMENDADO PELA IHSS.....	47
FIGURA 14 - ESPECTROS MÉDIOS (5 AMOSTRAS) DE DRIFT NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO PARA OS SEDIMENTOS DA BAÍA DE GUARATUBA.....	52

FIGURA 15 - ESPECTROS MÉDIO DE DRIFT NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO PARA AS AMOSTRAS DE SEDIMENTOS (4000-2500 cm^{-1}).....	54
FIGURA 16 - ESPECTROS MÉDIO DE DRIFT NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO PARA AS AMOSTRAS DE SEDIMENTOS (2200 - 1000 cm^{-1}).....	55
FIGURA 17 - ESPECTROS MÉDIO DE DRIFT NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO PARA AS AMOSTRAS DE SEDIMENTOS (1000 - 400 cm^{-1}).....	56
FIGURA 18 - ESPECTROS MÉDIO DE DRIFT NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO PARA AS AMOSTRAS DE SEDIMENTOS.....	57
FIGURA 19 - GRÁFICO DE ESCORES DA CP1 vs CP2 DOS ESPECTROS DE DRIFT DOS SEDIMENTOS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO.....	59
FIGURA 20 - GRÁFICO DE ESCORES DA CP1 vs CP3 DOS ESPECTROS DE DRIFT DOS SEDIMENTOS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO.....	59
FIGURA 21 - GRÁFICO DE LOADINGS DA CP1 vs CP2 vs CP3 DOS ESPECTROS DE DRIFT DOS SEDIMENTOS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO.....	60
FIGURA 22 - ESPECTROS MÉDIO DE DRIFT NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO PARA AS AMOSTRAS DE SEDIMENTOS NA REGIÃO DE 4200-4700 cm^{-1}	62
FIGURA 23 - GRÁFICO DE ESCORES DA CP1 vs CP2 DOS ESPECTROS DE DRIFT DOS SEDIMENTOS NA REGIÃO DE 4200-4700 cm^{-1}	62
FIGURA 24 - GRÁFICO DE LOADINGS DA CP1 vs CP2 DOS ESPECTROS DE DRIFT DOS SEDIMENTOS NA REGIÃO DE 4200-4700 cm^{-1}	63
FIGURA 25 - ESPECTROS MÉDIOS DE DRUV-Vis PARA AS AMOSTRAS DE SEDIMENTOS.....	65
FIGURA 26 - ESPECTROS DE EPR PARA AS AMOSTRAS DE SEDIMENTOS NA FAIXA DE CAMPO DE 5000 G E TEMPERATURA DE 77 K.....	66
FIGURA 27 - SEXTETO DE LINHAS CARACTERÍSTICO DE ÍONS Mn^{2+} (ENCONTRADO NAS AMOSTRAS SED3 E SED4).....	68
FIGURA 28 - DUBLETO DE LINHAS CARACTERÍSTICO DE AMOSTRAS QUE CONTÉM CAULINITA (AMOSTRAS SED1 E SED2).....	68
FIGURA 29 - CONCENTRAÇÕES DE METAIS (Al E Fe) NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTOS.....	71
FIGURA 30 - CONCENTRAÇÕES DE METAIS (Cu, Co, Mn, Zn E Pb) NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTOS.....	71

FIGURA 31 - GRÁFICO DOS LOADINGS E ESCORES PC1 vs PC2 PARA OS TEORES DE METAIS.....	75
FIGURA 32 - GRÁFICO DOS LOADINGS E ESCORES PC2 vs PC3 PARA OS TEORES DE METAIS.....	75
FIGURA 33 - GRÁFICO DOS LOADINGS PARA (+) CP1 (+) CP2 E (+) CP3.....	76
FIGURA 34 - GRÁFICO DA % DA VARIÂNCIA CAPTURADA vs VARIÁVEIS.....	77
FIGURA 35 - DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTOS.....	80
FIGURA 36 - ESPECTROS MÉDIOS DE FTIR NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO PARA OS ÁCIDOS HÚMICOS.....	82
FIGURA 37 - ESPECTROS MÉDIOS DE FTIR NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO PARA OS ÁCIDOS HÚMICOS NA REGIÃO DE 2000-400 cm ⁻¹	83
FIGURA 38 - ESPECTROS MÉDIOS DE DRUV-Vis PARA OS ÁCIDOS HÚMICOS.....	85
FIGURA 39 - ESPECTROS DE EPR PARA OS ÁCIDOS HÚMICOS EXTRAÍDOS NA FAIXA DE CAMPO DE 5000 G E TEMPERATURA 77K.....	87
FIGURA 40 - ESPECTRO DE EPR DA AMOSTRA AH2 NA REGIÃO DE 3200 – 3500 G MOSTRANDO A ESTRUTURA SUPER-HIPERFINA DA INTERAÇÃO DOS ÍONS Cu ²⁺ COM 4 ÁTOMOS DE N, POSSIVELMENTE DE PORFIRINA.....	87
FIGURA 41 - ESTRUTURA DE PORFIRINA METÁLICA ADAPTADE DE GARAY, 2004.....	88
FIGURA 42 - CONCENTRAÇÕES DE METAIS (Al E Fe) NAS AMOSTRAS DE ÁCIDOS HÚMICOS.....	90
FIGURA 43 - CONCENTRAÇÕES DE METAIS (Cu, Co, Mn, Zn E Pb) NAS AMOSTRAS DE ÁCIDOS HÚMICOS.....	90
FIGURA 44 - DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS DE ÁCIDOS HÚMICOS.....	92

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A_2/A_4 : relação das absorbâncias em 270 nm e 407 nm

Å: angstrom = 10^{-10} m

AF: Ácido (s) Fúlvico (s)

AH: Ácido (s) Húmico (s)

CP: Componente principal

CV: Coeficiente de variância

DIR: Defeitos induzidos por radiação

DRIFT: Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier por reflectância difusa

DRUV-VIS: Espectroscopia no ultravioleta visível por reflectância difusa

E_4/E_6 : relação das absorbâncias em 465 nm e 645 nm

EPR: Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica

FTIR: Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

G: Gauss unidade de medida de campo magnético = 10^{-4} Tesla

HCA: Análise hierárquica de cluster

HU: Humina

ICP-AES: Espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado

IHSS: International Humic Substances Society

MI: Matéria inorgânica

MO: Matéria orgânica

MOS: Matéria orgânica do solo

ND: Não detectado

nm: Nanômetro = 10^{-9} m

PCA: Análise de componentes principais

RLO: Radical livre orgânico

SH: Substância (s) húmica (s)

SHA: Substância (s) húmica (s) aquática (s)

SNH: Substância (s) não húmica (s)

T = Transmitância

UV-Vis: Espectroscopia no ultravioleta-visível

XRD: Difração de raios-X

RESUMO

Neste trabalho realizou-se a caracterização química e espectroscópica de sedimentos retirados da Baía de Guaratuba, no estado do Paraná, coletados em 5 estações de amostragens e ácidos húmicos (representantes maiores da matéria orgânica) deles extraídos, visando conhecer o ecossistema e detectar possíveis alterações antrópicas nestes ambientes. As amostras de sedimentos e ácidos húmicos foram analisadas por espectroscopia no infravermelho e na região do visível, por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica, espectrometria de emissão atômica por plasma e difratometria de raios-x, análises de umidade, matéria orgânica e cinzas. Realizou-se também análise multivariada sobre os dados obtidos. Os resultados mostraram diferenças entre as 5 amostras. As amostras SED1 e SED2 mostraram altas concentrações de Al e Fe e baixas concentrações dos demais metais, devido ao caráter mais inorgânico destas amostras. Pela espectroscopia de EPR verificou-se um sexteto de linhas típico de complexos com Mn^{2+} nas amostras SED3 e SED4. A amostra SED5 possui um ambiente mais oxidado (menos poluído), devido a alta concentração de Fe^{3+} em domínios concentrados. Verificou-se também uma linha atribuída a Fe^{3+} em estruturas porfirínicas ($g \sim 6,0$) na amostra AH2 (retirada do Mangue do Boguaçu), estas estruturas de Fe^{3+} -porfirina e Cu^{2+} -porfirina devem ser consequência do aporte dos esgotos domésticos da cidade de Guaratuba. Pela espectroscopia de DRIFT pode-se observar absorções típicas de minerais do tipo caulinita, gipsita e quartzo em todas as amostras. A análise por XRD foi dificultada pela grande quantidade de quartzo nas amostras de sedimentos, devido a sobreposição de picos deste mineral. Esta análise para ácidos húmicos indicou que as amostras AH4 e AH5 são mais aromáticas e AH2 e AH3 mais alifáticas. Resultado similar foi obtido por DRUV-Vis (razão E_4/E_6) para amostras de sedimentos. As razões A_2/A_4 encontradas foram muito semelhantes e baixas, próprias de ambiente aquático.

ABSTRACT

In this work it was realized chemical and spectroscopic characterization of sediments removed from the Bay of Guaratuba, state of Paraná, collected in five samplings points and the characterization of humic acids (organic matter greater constituent) extracted from these sediments, aiming the knowledge of the ecosystem and to detect possible anthropic alterations in these environments. The samples of sediments and humic acids had been analyzed by ultraviolet and infrared spectroscopy, by electronic paramagnetic resonance spectroscopy, spectrometry of atomic emission by plasma and ray-x difratometry, analyses of humidity, organic matter and ashes. Multivariate analyses were also applied in to the gotten data. The results had shown differences between the five samples. Samples SED1 and SED2 had shown high concentration of Al and Fe and lower concentration of the other metals due to the higher inorganic character of these samples. EPR spectroscopy showed sextete of lines typical of Mn^{2+} complexes in the samples SED3 and SED4. Sample SED5 presented higher oxidized environment (less polluted), due to the high concentration of Fe^{3+} in concentrated domain. An attributed line to Fe^{3+} in porphyrinic structures ($g \sim 6,0$) was also verified in the sample AH2 (removed from the Boguaçu mangrove); these structures of Fe^{3+} - porphyrin and Cu^{2+} - porphyrin must be consequence of domestic sludge from the Guaratuba city arriving. By the DRIFT spectroscopy it was observed typical absorptions of the kaolinite, gypsite and quartz minerals in all the samples. The high amount of quartz in the samples turned difficult to analyze the sediments by XRD due to the peaks overlapping of this mineral. The XRD analysis for humic acid indicated that samples AH4 and AH5 presented a more aromatic character and AH2 and AH3 presented a more aliphatic character. Similar results were gotten by DRUV-Vis (ratio E_4/E_6) for the sediment samples. The A_2/A_4 ratios were very similar and low too, which is properly of aquatic environment.

1) INTRODUÇÃO

Em nenhuma outra época alterou-se tanto o ambiente natural como atualmente. A degradação do habitat costeiro, por exemplo, chegou a severas proporções em muitas partes do mundo (SILVA, 2001). A mera criação de áreas de proteção ambiental (APA) pode não ser suficiente tendo em vista a necessidade de se assegurar produção e provisão de alimentos, serviços e lazer para a crescente população mundial. Desse modo, a restauração ativa do habitat, somada a proteção do que ainda não foi degradado, é provavelmente, a mais desejada estratégia de conservação.

Os ambientes estuarinos sempre despertaram interesse científico por constituírem a interface entre as águas do continente e as dos oceanos, e conseqüentemente, por permitirem intensas e múltiplas atividades humanas (assentamentos urbanos, industriais, portuários, pesca, agricultura e recreação), por serem reconhecidamente os ecossistemas mais produtivos e ricos biologicamente das regiões costeiras, e por sua importância no armazenamento e ciclagem de nutrientes e produção de matéria orgânica (MAGALHÃES *et al.* 2002).

Estuários, tais como a Baía de Guaratuba, constituem ecossistemas complexos e dinâmicos. O conhecimento da estrutura do sistema estuarino, isto é, das diversas plantas e animais que o habitam, não conduz automaticamente à compreensão do funcionamento deste ecossistema. O funcionamento de um estuário tanto no aspecto físico e biológico (como ele adquire seus materiais, processa seus produtos e interage com os sistemas continental e oceânico adjacente) constitui uma questão bem mais

intrigante e vital para gerenciar as atividades e prever o impacto potencial de ações humanas específicas.

O entendimento dos estuários como ecossistemas dinâmicos depende, portanto, do entendimento mecanístico da variabilidade, tanto natural como induzida pelo homem, da abundância do fitoplâncton, da composição da comunidade, da produtividade e das conexões com os processos geoquímicos e com outras comunidades biológicas (LUCAS *et al.*, 1999; CLOERN, 1999).

Em ecossistemas estuarinos, as propriedades conservativas e não conservativas apresentam amplas variações no espaço e no tempo (MORRIS *et al.*, 1982). Os processos nestes ambientes são regulados principalmente pela ação das marés, a qual influencia a distribuição da temperatura, salinidade, material particulado em suspensão, bem como a penetração da luz. A variabilidade espacial torna-se mais pronunciada quando os aportes de água doce são significativos, com a formação de gradientes de salinidade bem definidos (LAPOINTE & CLARKE, 1992). A dinâmica das marés e a heterogeneidade espacial podem também estar associadas com outros processos, tais como as ondas induzidas pelos ventos (DEMERS *et al.*, 1987). Este sinergismo produz mudanças acentuadas nas associações biológicas, tais como aquelas dos organismos planctônicos, em escalas de tempo dos ciclos de maré, diurnas e sazonais.

A ação da maré exerce, portanto, profunda influência na circulação estuarina e nos processos biológicos e bioquímicos. Por exemplo, em áreas rasas, correntes de maré podem ser um importante agente de mistura vertical, acarretando uma elevação na taxa de produção primária na superfície devido a remineralização bêntica de nutrientes (NIXON, 1981).

Por outro lado, as variações no regime meteorológico, as características geomorfológicas regionais e os impactos antrópicos nas áreas costeiras estabelecem, em conjunto, o regime hidrográfico particular de cada região e conseqüentemente, as características taxonômicas e a dinâmica espaço-temporal de suas comunidades biológicas (BRANDINI *et al.*, 1997).

Os ambientes marinho e costeiro do Brasil vêm sofrendo nos últimos anos um considerável processo de degradação ambiental, gerado pela crescente pressão sobre os recursos naturais marinhos e continentais e pela capacidade limitada desses ecossistemas de absorverem os impactos resultantes. A introdução de nutrientes, alteração ou destruição de habitats, alterações na sedimentação, superexploração de recursos pesqueiros, poluição industrial, principalmente de poluentes persistentes, constituem-se nos maiores impactos ambientais na Zona Costeira Brasileira.

Ao longo do litoral, alternam-se mangues, campos de dunas e falésias, baías e estuários, recifes e corais, praias e costões, planícies intermarés e outros ambientes importantes do ponto de vista ecológico.

Esses ambientes, em função de suas características e atributos, são utilizados para a atividade petrolífera, portuária, agricultura e agroindústria, aquicultura, extração mineral, extração vegetal, extrativismo, pecuária, pesca, reflorestamento, salinas, recreação, urbanização e zonas de conservação dos ecossistemas.

O crescimento populacional e seu desenvolvimento associado são a principal causa das mudanças ambientais que estamos observando no Brasil. Sendo um país em processo de desenvolvimento, o Brasil precisa crescer em altas taxas para suprir carências básicas de sua população. Para tanto, a exploração dos recursos naturais e a

produção industrial de manufaturados desempenham um importante papel para abastecer o mercado interno e conseguir *superávits* na balança comercial. Os custos ambientais associados ao desenvolvimento são altos, particularmente quando o sistema de controle ambiental não funciona adequadamente (GeoBrasil, 2002).

1.1) Matéria Orgânica

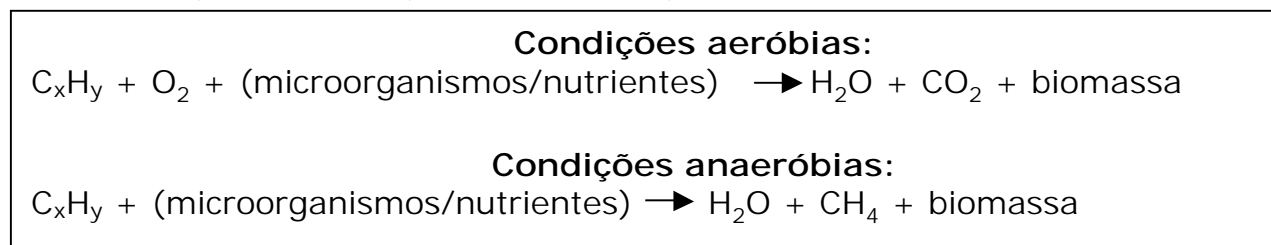
Segundo recomendações da “Soil Society of America”, a matéria orgânica (MO) é mais bem definida como a “fração orgânica do solo e sedimento, incluindo resíduos vegetais e animais em diferentes estágios de decomposição, tecidos e células de organismos e substâncias produzidas por habitantes do solo e sedimentos” (SILVA, 2001).

A importância da matéria orgânica (MO) é devida à multiplicidade de suas propriedades. É em grande parte graças a ela, que o solo se apresenta agregado, com boa porosidade e com alta capacidade de retenção de água e nutrientes. As substâncias húmicas (parte mais importante da MO) evitam o escoamento de água; portanto, são fundamentais na conservação do solo contra a erosão. Ao se combinarem com argilas minerais cimentam partículas do solo em agregados e permitem a troca de gases, aumentando a permeabilidade. Ajudam na germinação de sementes, pois aumentam a retenção de calor. Além disso, a MO é uma fonte de nutrientes, principalmente de nitrogênio, fósforo e enxofre (VAN RAIJ, B. 1987).

A MO ou húmus tem papel importante na formação do solo e sedimentos, no controle da acidez, ciclo dos elementos nutrientes, e eliminação de compostos indesejáveis. O processo de humificação é um processo químico e biológico que em condições aeróbias pode converter parte do húmus em dióxido de carbono e água (conforme mostra a Figura 1). Ao contrário, em condições anaeróbias, a degradação é paralisada antes da completa destruição, e a MO é parcialmente degradada formando

as chamadas substâncias húmicas (SH). A seguir são representadas as reações da degradação da MO nas condições aeróbias e anaeróbias.

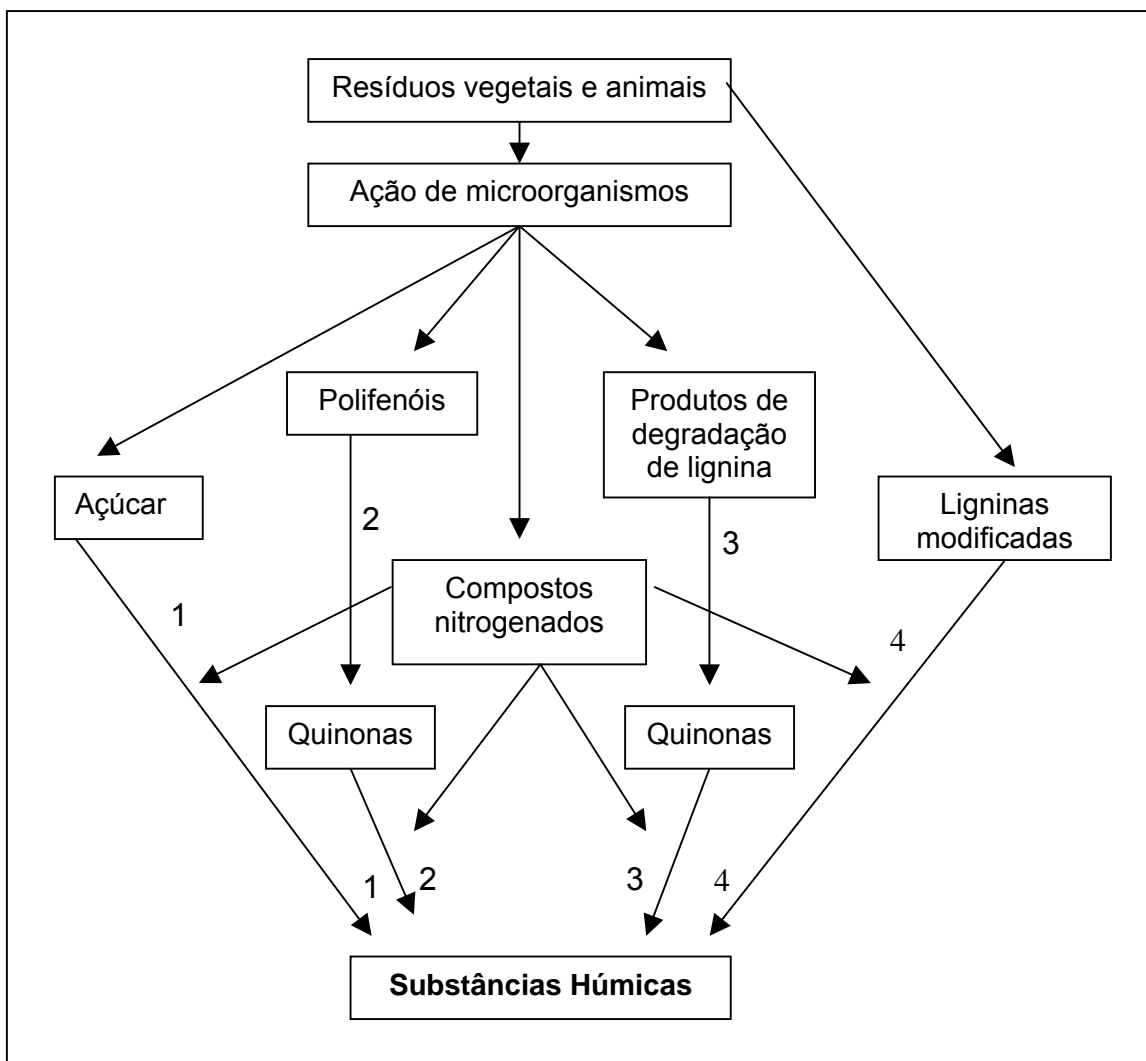
Figura 01. Reações da degradação da MO em condições aeróbias e anaeróbias.



A Figura 02 esquematiza pelo menos quatro vias principais de formação das SH durante a decomposição de resíduos no solo. O principal processo é a oxidação de substratos hidrolisados monoméricos, para conduzir a polímeros macromoleculares de cor mais ou menos escura e massa molecular elevada. As quatro vias podem ocorrer simultaneamente no solo, porém não com a mesma extensão e importância.

O mecanismo 1 propõe a formação do húmus a partir da polimerização não enzimática, por condensação entre aminoácidos e açúcares formados como subprodutos da atividade microbiana. Os mecanismos 2 e 3 envolvem a participação de quinonas e, representando a teoria clássica, no mecanismo 4 as SH seriam derivadas de ligninas modificadas.

Figura 02. Principais vias propostas para a formação das substâncias húmicas pela decomposição de resíduos animais/vegetais no solo (adaptada de STEVENSON, 1994 citado por ROCHA & ROSA, 2003).



A via da lignina pode se processar predominantemente em solos mal drenados e em áreas hidromórficas, enquanto a síntese a partir de polifenóis pode ser de considerável importância para certos solos sob florestas. Em razão da rápida assimilação biológica dos açúcares, a teoria de condensação de aminoaçúcares é válida principalmente para meios de baixa atividade biológica (CARDOSO, E. J. B. N.;

TSAI, S. M. & NEVES, M. C. P., Microbiologia do solo, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1992. APUD ROCHA, J. C.; ROSA, A. H., 2003).

Os mecanismos baseados na condensação polimérica de polifenóis e quinonas têm sido os mais aceitos por pesquisadores e pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (STEVENSON, 1994).

A reatividade da MO de solos e sedimentos é causada largamente pelo seu alto teor de grupos funcionais contendo oxigênio, tais como: hidroxilas, carboxilas, cetonas, ésteres e éteres. Os grupos funcionais que predominam são os dos ácidos carboxílicos e hidroxilas fenólicas. Esses grupos são os principais responsáveis pelas reações de quelação dos íons metálicos, reações de troca catiônica e formação de complexos com outros constituintes inorgânicos como óxidos metálicos e argilas.

Segundo a solubilidade em água, em função do pH, as SH podem ser fracionadas em ácidos fúlvicos (AF), ácidos húmicos (AH) e huminas (HU).

Os AF são a fração das SH solúveis em toda a faixa de pH, de estruturas pouco condensadas, enriquecidos de grupos funcionais oxigenados, principalmente grupos carboxílicos, fenólicos e quinônicos. São constituídos de menores massas moleculares quando comparados com os AH e as HU. Apesar de muitas vezes estarem presentes em menores quantidades, tem papel e informações disponíveis sobre a qualidade do ambiente, dada a sua total solubilidade. A HU é a fração da SH insolúvel em toda faixa de pH, devido a sua forte ligação com argilo-minerais. A fração HU tem grande importância devido ao seu papel nas interações: MO – inorgânicos, e, assim, na estruturação de solos e sedimentos.

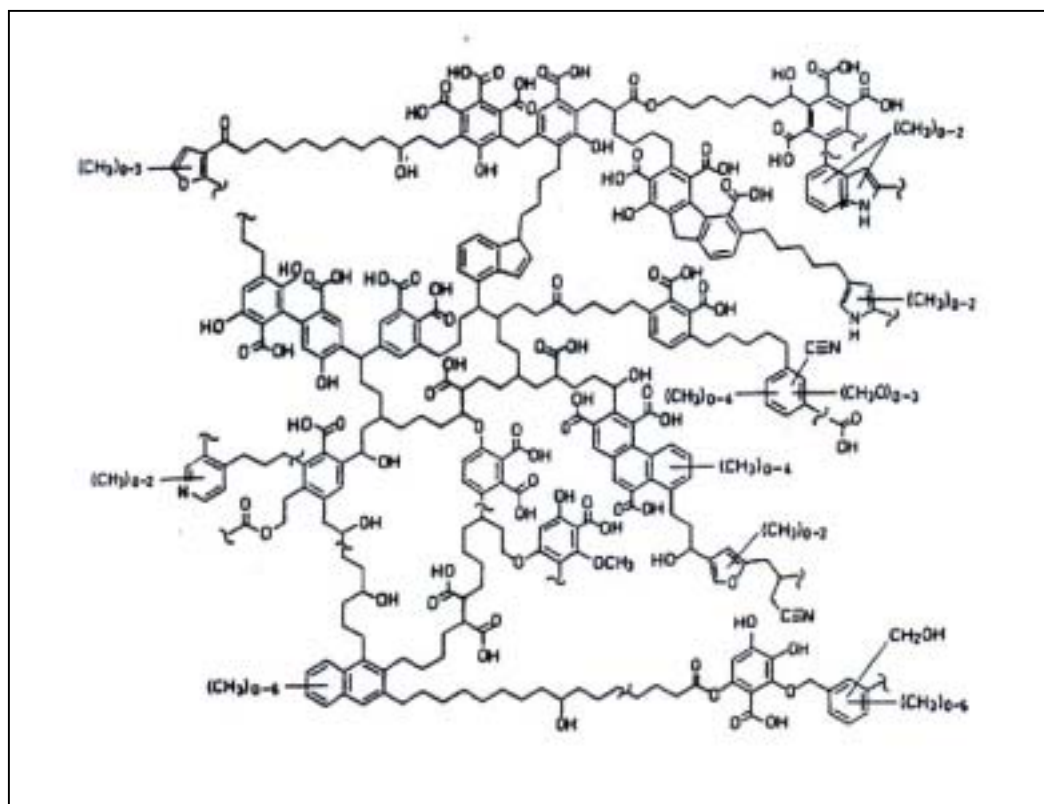
Os AH são a fração das SH solúvel em meio básico e insolúvel em meio ácido, precipitando como uma substância amorfa de coloração escura. São compostos de misturas altamente condensadas. São utilizados na avaliação das condições do meio onde estão depositados. Constituem a fração mais estudada, pela facilidade de serem isolados. Possuem complexa estrutura química, podendo conter espaços vazios de diferentes tamanhos nas suas estruturas moleculares, os quais poderiam alojar outros compostos orgânicos, hidrofílicos, como carboidratos e materiais proteináceos, lipídios, agrotóxicos e outros poluentes. Também contêm materiais inorgânicos tais como íons, argilas, óxidos e hidróxidos metálicos. Os AH atuam como ligantes para complexação de íons metálicos micronutrientes de plantas, tais como, VO^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , ou tóxicos como o Al^{3+} . A formação e transporte desses complexos, e sua deposição, pode ser um importante mecanismo na acumulação de metais nos depósitos sedimentares (JESUS, 2004). A presença de produtos de alteração de lignina (ácido vanílico e acetovanila) com AH, importantes na constituição de estruturas quinônicas, indica a participação de vegetais superiores em sua formação. Os AH pertencem à classe dos produtos naturais mais abundantes na biosfera, de cerca de 50 a 70% do húmus, dependendo do tipo de solo, e são os precursores dos combustíveis fósseis (SILVA, 2001).

Os AH podem variar consideravelmente na sua composição, dependendo das unidades moleculares disponíveis presentes no ambiente durante sua formação. Todos apresentam propriedades semelhantes, as quais estão relacionadas aos seus grupos funcionais, primariamente grupos COOH e OH fenólicos (SCHNITZER *et al.*, 1972; SCHULTEN *et al.*, 1993).

Na literatura existem muitas propostas de estruturas para as SH (KONONOVA, 1966; SCHNITZER & KHAN, 1978; STEVENSON, 1982); entretanto, de acordo com STEVENSON (1985) nenhuma parece ser inteiramente satisfatória. Provavelmente isso ocorre não apenas em razão da complexidade e da heterogeneidade estrutural das SH, mas principalmente pela falta de uma identidade estrutural genérica a qual é fortemente influenciada pelo grau e pelo mecanismo de decomposição (ROCHA & ROSA, 2003). Um modelo estrutural do AH proposto por SCHULTEN (1995) é apresentado na Figura 03.

PICCOLO (2000), baseado em cromatografia e utilizando eletroforese capilar, sugere um novo conceito a respeito das características estruturais das SH. Nesse caso, as SH não possuiriam estrutura extremamente complexa e seriam formadas pela agregação de pequenas moléculas. O paradigma da estrutura das SH permanece, enquanto novos procedimentos analíticos e desenvolvimentos especialmente na área de espectroscopia têm sido desenvolvidos visando à obtenção de resultados mais contundentes para suportar as hipóteses propostas (ROCHA & ROSA, 2003).

Figura 03. Estrutura esquemática proposta para AH mostrando os diversos grupos funcionais, estruturas aromáticas e alifáticas (adaptada de SCHULTEN, 1995).



Reações geoquímicas, características gerais de solubilidade, precipitação, mobilidade, migração e acumulação de metais associados, e influenciados por compostos orgânicos, reagem com as SH para formar compostos de coordenação inorgânicos (RASHID, 1985). Minerais de argila podem atuar como catalisadores na decomposição da matéria orgânica e no processo de humificação (RASHID, 1974 citado por SILVA, 2001).

Importante papel biológico das substâncias húmicas no ambiente foi descoberto por Lovley e colaboradores (LOVLEY, *et al.*, 1996). Nesta função estão envolvidos os fluxos de carbono e elétron nos ambientes anaeróbios. Microorganismos redutores de

Fe (III) podem transferir elétrons resultantes da oxidação de compostos de carbono poluidores do ambiente, para substâncias húmicas.

Esta transferência de elétrons fornece energia para a manutenção dos sistemas vivos no local. As SH microbiologicamente reduzidas podem, então, transferir elétrons aos óxidos de Fe (III) de forma abiótica (SILVA, 2001).

A proposta da reoxidação anaeróbia do Fe (II) reduzido no processo por bactérias é mostrada na Figura 04. Lovley e colaboradores (LOVLEY *et al.*, Humic Substances as electron acceptors for microbial respiration, Nature, 382, 445-448, 1996. APUD SILVA, 2001) concluíram que as SH mediam o aumento da velocidade de oxidação da MO acoplada à redução de Fe (III) em solos e sedimentos, conforme evidenciado pelo grande estímulo da degradação anaeróbia do benzeno em sedimentos, na zona de redução de Fe (III) de um aquífero contaminado por derrame de petróleo.

Figura 04. Proposta da função mediadora das SH na oxidação da matéria orgânica e redução do Fe (III). Adaptada de LOVLEY *et al.*, 1996 APUD SILVA, 2001).



1.2) O Mangue

A palavra mangue tem dois significados básicos. Este nome é utilizado para as espécies de árvores e arbustos que crescem em terrenos salinos periodicamente inundados pela maré, o que representa um conjunto de 12 famílias e mais de 50 espécies de plantas em todo o mundo. O mesmo termo é utilizado para designar o ambiente costeiro onde estas plantas ocorrem e o conjunto de seres vivos que nele vive (o ecossistema).

Manguezais são definidos como ecossistemas de transição entre o meio marinho e o meio terrestre que se estabelecem em áreas sob ação das marés. Por serem dominados por espécies de plantas que atingem o porte de arbustos ou árvores, os manguezais são por vezes chamados de florestas de beira-mar. Em algumas regiões do país são chamados de mangais (OLMOS *et al.*, 2003).

A beleza exótica dos manguezais pode ser apreciada nas regiões tropicais e temperadas de todo o mundo, com maior desenvolvimento nas regiões tropicais. No litoral brasileiro encontramos os manguezais desde o Amapá até a região de Laguna, em Santa Catarina, coincidindo com a área do litoral menos influenciada pelas águas frias da Corrente das Malvinas, que correm no sentido sul-norte ao longo da costa da América do Sul. O único manguezal oceânico do Atlântico Sul localiza-se na ilha de Fernando de Noronha.

O Brasil é o país com a segunda maior extensão de manguezais no planeta (13.400 Km²), após a Indonésia (42.550 km²) (OLMOS *et al.*, 2003).

Os mangues crescem melhor em ambientes onde sedimentos estão sendo depositados e há pouca ação de ondas e correntezas. A ação de ondas destrói as raízes superficiais dos mangues e carrega os sedimentos mais finos, derrubando as árvores, como visto em áreas com muito tráfego marítimo. Os manguezais mais produtivos crescem em áreas abrigadas, como os deltas de rios e lagunas costeiras, em solos lamacentos e finos, com muita matéria orgânica. No entanto, os mangues também podem crescer sobre areia, como ocorre no Caribe e nas ilhas do Pacífico, e mesmo sobre cascalho e pedras, como nas Ilhas Galápagos, a 1000 Km do litoral do Equador (OLMOS *et al.*, 2003).

Alem de bonitos, os manguezais são úteis. As raízes dos mangues servem como uma rede que ajuda a consolidar os sedimentos sobre os quais as árvores crescem, impedindo que sejam carregados pelas marés. Os troncos também funcionam como “quebra-ondas”, fazendo com que a água que entra ou sai do manguezal perca energia e parte do material em suspensão seja depositado no fundo. Dessa maneira os mangues ajudam a estabilizar terrenos que de outra forma sofreriam erosão pelo mar ou por rios.

Os troncos e as raízes expostas dos mangues são colonizados por algas e pequenos animais que se fixam nessas superfícies, da mesma forma que ocorrem em costões rochosos. Além disso, os mangues produzem folhas, galhos e raízes que servem de alimento para uma série de seres que vão de bactérias a caranguejos. Graças à abundância de alimento, algumas populações podem atingir densidades muito altas, como ocorre com alguns caranguejos, mariscos e ostras, viabilizando sua

exploração comercial, ou formando um recurso alimentar que sustenta outras espécies animais, como peixes e aves aquáticas.

A presença de alimento abundante, águas calmas e muitos abrigos faz com que os manguezais sejam o local de alimentação de um grande número de espécies marinhas, muitas das quais os utilizam como áreas de crescimento. Muitas dessas espécies têm valor comercial como: camarões, pitus, robalos, tainhas, carapebas, sardinhas e bagres. Alguns tubarões, como o cação-limão e o cabeça-chata, também utilizam os manguezais como locais de reprodução. Não é exagero dizer que o manguezal sustenta boa parte da atividade pesqueira do Brasil, especialmente a pesca artesanal (OLMOS *et al.*, 2003).

Os manguezais, por definição, ocupam regiões que são inundadas pelas marés. Os mangues crescem de preferência sobre sedimentos finos de consistência lodosa depositados em locais de pouca correnteza, próximos à desembocadura de rios, que reduzem a salinidade local.

Os sedimentos muito finos, o permanente encharcamento e a grande quantidade de matéria orgânica em decomposição fazem com que os solos dos manguezais apresentem níveis muito baixos de oxigênio e altos de ácido sulfídrico tóxico. É um ambiente hostil que exige adaptações especiais dos seres que nele vivem. Por outro lado, as reações químicas que ocorrem nesse tipo de ambiente favorecem o “aprisionamento” de metais pesados no sedimento e fazem com que o manguezal seja um “filtro” que absorve a poluição das águas. Manguezais têm sido utilizados com esse propósito em aterros sanitários (LACERDA, 2000). Se o sedimento é revolvido (como

em uma dragagem), os contaminantes podem se tornar novamente disponíveis e perigosos.

O mesmo desenvolvimento industrial e portuário que produz riqueza também produz degradação ambiental e atrai a miséria social. Este é um exemplo didático que nem sempre “progresso” acaba com a pobreza. Pelo contrário, pode fomentá-la se não houver controle social efetivo que envolva políticas educacionais, demográficas e de emprego. Apenas o futuro dirá se temos uma bomba ambiental de efeito retardado que explodirá em nossas mãos. Quanto à bomba social, esta continua explodindo (OLMOS, *et al.*, 2003).

Inúmeras famílias passaram a ocupar os manguezais para construir seus lares, e tornaram-se uma das grandes forças (talvez a maior) por trás da destruição do ecossistema. Palafitas ocuparam o lugar das florestas de manguezal e passaram a alimentar as águas com fluxo contínuo de lixo e esgoto não tratado.

Essas áreas nunca voltarão a seu estado natural, não porque as árvores não possam crescer e bancos de lodo se formar, mas sim porque serão, algum dia, “urbanizadas”, sacramentando sua perda final. Assim, pessoas que ocupam áreas públicas destroem o que é um patrimônio natural da coletividade (OLMOS, *et al.*, 2003).

A pobreza e um sistema que privilegia os infratores não são os únicos culpados pela destruição direta dos manguezais. Más administrações públicas pouco fizeram para evitar a deteriorização de seus municípios. Apenas recentemente lembrou-se de que saneamento e disposição final do lixo são assuntos importantes, quando o problema atingiu tal monta que todas as soluções são caras e de implementação difícil (OLMOS *et al.*, 2003).

Os manguezais apenas terão chance se aprendermos a viver dentro de limites. Nosso planeta é finito e os recursos naturais de que dependemos são limitados.

Os manguezais têm vocação natural como foco da indústria turística baseada na pesca esportiva, no turismo de aventura e na observação de sua rica fauna. O turismo é a indústria que mais cresce no mundo e, se bem planejado, não causa danos ao ecossistema, além de ser um dos grandes geradores de empregos diretos para a comunidade local.

O manguezal também é o sustentáculo da pesca comercial, já que camarões, siris, caranguejos, robalos, tainhas e outras espécies dependem do mangue para completar seu ciclo de vida e, pescadas, corvinas e bagres são espécies que necessitam dos estuários. É convenientemente ignorado pelos que advogam a ocupação dos manguezais “inúteis” que eles já geram emprego, renda e impostos por sustentarem a pesca artesanal e comercial. Conservar os manguezais, eliminar as fontes poluidoras restantes (como os efluentes dos lixões) e devolver ao manguezal áreas que foram ilegalmente favelizadas apenas favoreceria a atividade pesqueira. Infelizmente os empresários da pesca nunca se levantaram em defesa dos manguezais, dos quais seu ganha-pão depende.

A alta produtividade primária dos estuários poderia ser aproveitada para a maricultura. Todos os que já viram a rapidez com que mariscos e mexilhões crescem nas águas dos estuários perceberam que seu cultivo, quando feito de forma bem sucedida, pode ser muito rentável, inclusive pela existência de um grande mercado consumidor.

Todas essas atividades demandam investimentos relativamente pequenos e por definição usam muita mão-de-obra, gerando emprego e estimulando pequenas empresas e negócios. Todas serão impossíveis se o manguezal se for. Necessita-se de uma estratégia política que as incentive ao mesmo tempo que restrinja a ocupação dos manguezais, preferencialmente relocando as comunidades invasoras e devolvendo ao manguezal o que é seu de direito. Argumentos como o de que manguezais estão “degradados” não têm sustentação científica. Áreas ditas degradadas ou poluídas podem ser recuperadas, muitas vezes naturalmente, se tiverem chance, como discutido no trabalho de SILVA, 2001.

Mais importante do que o argumento econômico, o manguezal e suas criaturas têm um direito intrínseco a existir. É eticamente inaceitável decretar que uma forma de vida deverá desaparecer para sempre devido a momentos econômicos passageiros ou à incompetência administrativa e à irresponsabilidade reprodutiva da sociedade. O manguezal é um local de beleza onde se pode aventurar e encontrar coisas novas, experimentando a emoção da descoberta, tão tipicamente humana, e de maneira menos limitada. Esse bem, que não pode ser quantificado monetariamente, é um direito tanto para os que existem hoje como para os que virão.

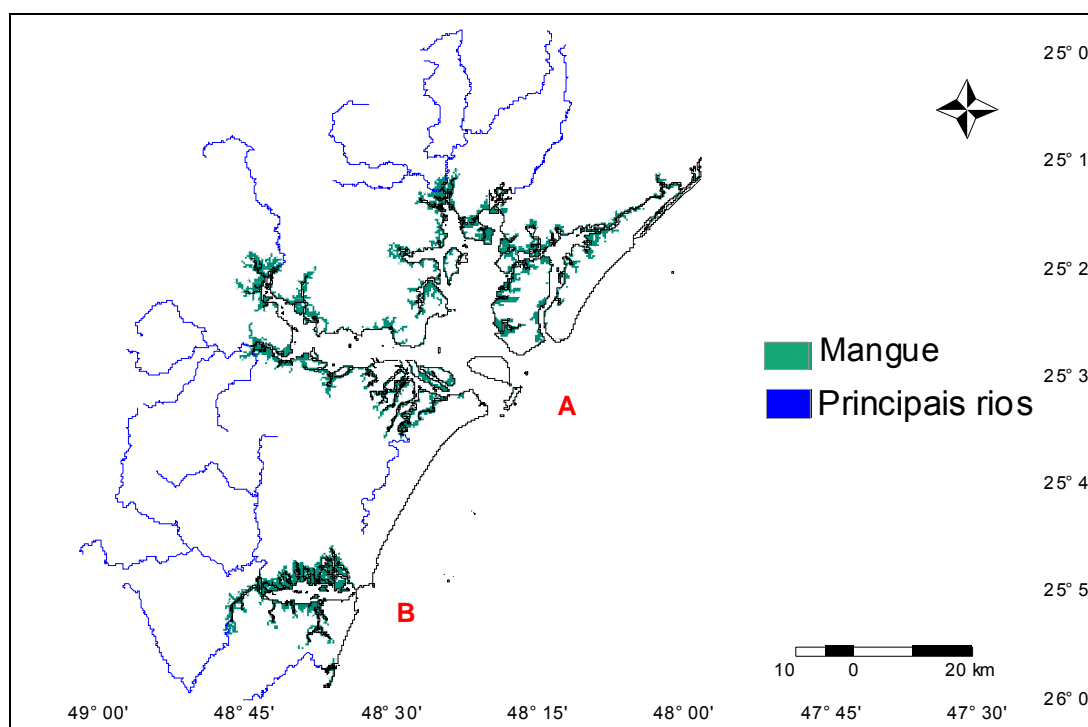
metros. Prolonga-se para dentro do continente por cerca de 15 quilômetros e recebe o aporte de água doce, de dois principais rios, o Cubatão e o São João com mais de 80 m³/s (MAROENE *et al.*, 2003). Sua vegetação é própria de regiões de mangue, e a profundidade da lâmina de água, em alguns pontos, alcança 6 metros (CHAVES *et al.*, 1998) chegando a 27 m na desembocadura (MAROENE *et al.*, 2003). A salinidade da água primeiramente estudada por JACOB (1953) apresenta variações sazonais, atingindo valores mais altos no inverno e mais baixos no verão, enquanto a temperatura chega a ultrapassar 28 °C e baixar a pelo menos 15 °C, conforme a estação (KEYS & VENDEL, 1997). O clima da região é definido como subtropical úmido mesotérmico com verão quente (IPARDES, 1990). A pluviosidade anual média é de 1988 mm com maiores valores durante o verão (período chuvoso) e menores durante o inverno (período seco). Estas condições meteorológicas constituem o mecanismo de importância primária para o funcionamento e saúde do ecossistema em questão.

As principais atividades desenvolvidas na região são o turismo, a pesca do camarão, o cultivo de ostras e camarões e a agricultura, principalmente com o cultivo intensivo de banana na área a montante da baía. Na plataforma continental adjacente ocorre pesca empresarial de mercado (ANDRIGUETTO, 1999), predominando o arrasto de camarão. A pesca artesanal se restringe a próximo e/ou no interior da baía. Nas últimas três décadas a desembocadura da Baía de Guaratuba vem sofrendo forte pressão urbana devido ao seu desenvolvimento, que utiliza a sua vocação turística como importante recurso financeiro, já que as praias e a própria baía oferecem boas opções de lazer e recreação.

Estas atividades, bem como o uso das águas para aquicultura, a possível instalação de usinas hidrelétricas nos rios à montante, até as propostas de obras de infra-estrutura (ponte Caiobá-Guaratuba, obras costeiras de apoio ao turismo, obras de contenção da erosão, potencialidades da geração de energia elétrica pela maré, a navegação turística, etc.), demandam o conhecimento da hidrodinâmica, da qualidade da água e sedimentos, bem como do zoneamento ambiental da baía.

Até o presente momento, os poucos estudos realizados na baía de Guaratuba, são basicamente de caráter biológico. Em contraste, a Baía de Paranaguá (aproximadamente 35 km ao Norte) e regiões adjacentes apresentam bom número de trabalhos científicos (BRANDINE *et al.*, 1997) (Figura 05 e 06).

Figura 06. Mapa do litoral paranaense mostrando os principais rios e áreas de mangue, A= Complexo Estuarino Baía do Paranaguá e B= Baía de Guaratuba (ANDRIGUETTO, 1999).



A Figura 07 mostra as áreas de manguezais encontradas na Baía de Guaratuba.

Figura 07: Imagem de satélite da Baía de Guaratuba. As áreas com coloração marrom escura representam manguezais (ANDRIGUETTO, 1999).



1.4) A cidade de Guaratuba

No momento em que a cidade passou a ser vista como um elemento distinto do meio natural as questões ambientais passaram a ser motivo de preocupação, pois representa uma ameaça para crescimento urbano.

Os resíduos sólidos gerados pelos habitantes de uma cidade, os efluentes eliminados por seus parques industriais, a queda da qualidade atmosférica e da

qualidade dos rios urbanos, a diminuição de áreas verdes e a pressão que o crescimento exerce sobre os recursos naturais, são exemplos dos principais desafios enfrentados pelas grandes cidades.

Conseqüentemente os impactos resultantes destas ações são comprovados quando se analisa oportunidades e perdas ambientais nestas regiões. São retratos de ruas com dimensões inadequadas para a circulação de veículos e pedestres, rios poluídos, baías comprometidas ambientalmente e vida aquática ameaçada pelos aterros e ocupações irregulares das áreas de manguezais e daquelas de alagamento dos cursos d'água.

No litoral paranaense as questões ambientais são alvo de constantes debates. Trata-se de ocupações problemáticas, seja por inadequações legais ou desajuste em modelos de gestão que atinge populações com variados interesses (o Ministério Público, o Governo, os ambientalistas, empreendedores e a população que ocupam territorialmente este espaço) (SENNES, 2004).

A palavra Guaratuba é de origem tupi e significa “muito guará” (MAFRA APUD DIGUARATUBA, 2002). Os Guarás eram aves marinhas de cor avermelhada muito abundante na região (Figura 08). Suas penas atraíram a cobiça dos homens levando à grande matança dessa ave. No século XVII foi dectada uma lei que proibia a caça desses animais. Em 1979 deu-se o que se pensava ser o último registro da ave no estado (PDIGUARATUBA, 2002). Recentemente foram vistos, no entanto, novos representantes da espécie no litoral do Paraná.

O Município de Guaratuba abriga dois parques, o Parque Boguaçu criado pelo Decreto Estadual n.º 40.056/98 e o Parque Federal Saint Hilaire-Lange criado pela Lei

Federal n.º 10.227/01, elevando o grau de comprometimento da região em relação às fragilidades ambientais (SENNES, 2004).

Figura 08: Ave Guará. Espécie: *Eudocimus ruber*. (PDIGUARATUBA, 2002).



Na década de 70, devido à pavimentação asfáltica de rodovias ligando Guaratuba e outros municípios, ocorreu uma intensificação da ocupação urbana. Com esse adensamento urbano os problemas ambientais passaram a se agravar, acarretando inúmeras conseqüências para a região. Porém sabe-se que Guaratuba faz parte de um ecossistema especial que exige cuidados no que tange a expansão territorial.

Outro problema ambiental comum na região é o comprometimento ambiental de áreas de manguezais. Em Guaratuba os mangues são formados na embocadura dos rios São João, Cubatão e Boguaçu. Essa região apresenta vegetação altamente especializada e é um ecossistema de vital importância para o equilíbrio ecológico, pois são caracterizadas como zona de elevada produtividade biológica, sendo sua preservação/conservação, de fundamental importância à reprodução marinha e conseqüente equilíbrio da cadeia trófica (SENNES, 2004).

A Figura 9 mostra uma visão parcial do Mangue do Boguaçu.

Figura 09. Vista Parcial do Mangue do Boguaçu (SENNES, 2004).



Sendo assim, estas áreas necessitam de proteção constante da cobertura vegetal, pois o desmatamento, ao ceder lugar à urbanização, provocou a exposição do solo ocasionando erosão e a interferência direta das atividades antrópicas gera impactos que se propagam pelas bacias hidrográficas da região (PDIGUARATUBA, 2002).

A falta de um estudo de uso e ocupação do solo, bem como a falta de um modelo de urbanização levou Guaratuba a ser mais uma entre as cidades litorâneas a viver o drama da falta de planejamento. Hoje o Município atinge uma área de 1.316,51 km² e os problemas relacionados ao aumento populacional também são preocupantes. Nos últimos 50 anos, passou de 4.439 habitantes para 27.257 habitantes (IBGE, 2002 APUD SENNES, 2004).

A Figura 10 mostra um sério problema para a conservação das áreas de mangue, a liberação de esgoto não tratado direto nos manguezais.

Figura 10. Canalização de Esgoto doméstico no Mangue do Boguaçu (SENNES, 2004).



1.5) Impactos Ambientais

Efluentes industriais e domésticos, aplicação indevida de agrotóxicos às lavouras e remanescentes de poluentes do ar têm contribuído para a poluição em ambientes aquáticos (ROCHA, OLIVEIRA & SANTOS, 1996; HOLT, 2000). Entre estes poluentes, metais pesados representam um grupo especial, pois não são degradados química ou biologicamente de forma natural (ALLOWAY, 1993). A presença de metais pesados no

ambiente aquático em concentrações elevadas causa a morte de peixes e seres fotossintetizantes (JARDIM, 1988, LACERDA, 1997, LACERDA & SALOMONS, 1998). Sua introdução no organismo humano via cadeia alimentar pode originar várias doenças, pois apresentam efeito cumulativo, podendo causar até a morte (CHAPMAN *et al.*, 1996).

Sabe-se que a biodisponibilidade de metais é influenciada principalmente pela forma encontrada na natureza e não só pela concentração total como se acreditava no passado. De acordo com HART (1981), em sistemas aquáticos íons metálicos podem estar presentes em diferentes formas físico-químicas. O estudo e a busca do conhecimento de como essas formas influenciam no meio são freqüentemente denominadas especiação de metais. A especiação é influenciada por diversos fatores como pH, potencial redox, tipos e concentrações de ligantes orgânicos (por exemplo, substâncias húmicas) e inorgânicos (por exemplo, hidróxidos e bicarbonatos), material particulado e coloidal (ROCHA & ROSA, 2003).

Em geral, as substâncias húmicas aquáticas (SHA) possuem cerca de 35% de oxigênio e 1% a 2% de nitrogênio e enxofre em suas estruturas. Esses grupamentos, doadores de elétrons, são os principais responsáveis pelas características de complexação de metais associadas às SHA (BUFFLE, 1990). O oxigênio nas SHA encontra-se predominantemente na forma de grupos carboxílicos e fenólicos. As concentrações relativamente baixas de nitrogênio e enxofre estão distribuídas em grupos peptídicos, sulfônicos e tióis presentes nas SHA. Esses grupamentos possuem maior força de ligação por alguns metais que os grupamentos oxigenados (por exemplo, a ligação de íons mercúrio por ligantes contendo grupos tióis) (ROCHA *et al.*,

1998). Entretanto, em razão de suas baixas concentrações, a interação de metais com ligantes contendo esses grupos depende fundamentalmente das concentrações de metais no meio (ROCHA & ROSA, 2003).

Uma das grandes preocupações ecológicas atuais refere-se ao impacto ambiental causado pela liberação antrópica de metais nos diversos ambientes naturais e, de maior importância, naqueles de maior interação com populações humanas. Tanto águas, materiais particulados, sedimentos como organismos aquáticos têm sido utilizados nesta avaliação, sendo que os três últimos compartimentos bióticos são preferíveis devido às facilidades de coleta, estocagem e tratamento de amostras (minimização de contaminação ou perdas), e às maiores concentrações encontradas, dispensando tarefas de pré-concentração e facilitando os procedimentos de análise (PHILLIPS, 1977 e SALOMONS *et al.*, 1984 citados em JESUS *et al.*, 2004).

Os sedimentos têm sido considerados como um compartimento de acumulação de espécies poluentes a partir da coluna d'água, devido às altas capacidades de sorção e acumulação associadas, onde as concentrações tornam-se varias ordens de grandeza maiores do que nas águas correspondentes, possibilitando o uso dos mesmos como um bom indicador de poluição ambiental, possibilitando ainda o conhecimento das principais fontes de poluição dentro de um determinado sistema aquático. Contudo, diversos processos bióticos e abióticos podem remobilizar tais espécies, constituindo-se em fontes de poluição secundárias, afetando a qualidade da água e originando bioacumulação e trocas de transferência na cadeia trófica. Em conseqüência, a contaminação de sedimentos é um importante problema ambiental em todo o mundo (JESUS *et al.*, 2004).

1.6) Estudos Espectroscópicos

1.6.1) Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A radiação infravermelha corresponde à parte do espectro eletromagnético situado entre as regiões do visível e das microondas. Embora o espectro no infravermelho seja característico da molécula como um todo, certos grupos de átomos dão origem a bandas de absorção que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independente da estrutura da molécula.

Análises por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier têm sido usadas nos estudos de macromoléculas orgânicas complexas como as das SH (SCHNITZER, 1971; STEVENSON, 1982; NAIDJA *et al.*, 2002), e para identificar grupos funcionais em SH como ácidos carboxílicos, aminas, amidas, grupos alifáticos e grupos hidroxilas. Desta forma, permite-se obter valiosas informações sobre a natureza e posição dos grupos funcionais nos ácidos húmicos (AH) das mais diversas origens. Outras aplicações da técnica espectroscópica estão relacionadas com a investigação de possíveis trocas nas estruturas químicas das SH e na indicação de interações com herbicidas, metais e argilas nos ambientes aquáticos e terrestres e na investigação de solos *in natura* (CHEN *et al.*, 1977; MARTIN-NETO *et al.*, 1994; SILVA, 2001; LOMBARDI, 2005).

Os espectros na região do infravermelho das SH mostram bandas largas provavelmente por causa da sobreposição das bandas de absorção dos constituintes individuais da mistura heterogênea de grupos que constituem as substâncias húmicas

(ABBT-BRAUN, 1992). As principais bandas de absorção que aparecem nos espectros das frações húmicas estão associadas a:

- 1) estiramento OH (livre e ligado por pontes de hidrogênio) de alcoóis e/ou fenóis e/ou ácidos carboxílicos na região de $3500-3300\text{ cm}^{-1}$;
- 2) estiramento CO de alcoóis e/ou fenóis na região de ~ 1030 e 1180 cm^{-1} , indicando a presença de alcoóis;
- 3) a presença de anéis aromáticos pode ser verificada em razão do estiramento CH também de alquenos e/ou aromáticos acima de 3000 cm^{-1} , banda na região de 1630 cm^{-1} referente ao estiramento C=C de alquenos e/ou aromáticos e bandas na região de 900 cm^{-1} referente à deformação fora do plano da ligação CH de anéis aromáticos;
- 4) as bandas de absorção abaixo de 3000 cm^{-1} , que nos espectros aparecem na região de 2930 cm^{-1} , (C-H) aliadas ao estiramento C-C na região de 1420 cm^{-1} indicam a presença de alifáticos;
- 5) a forte banda na região de 1710 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento C=O de cetonas e/ou ácidos carboxílicos (ROCHA & ROSA, 2003).

Em FTIR há alguns problemas associados com o método de transmitância (T) onde faz-se o uso de pastilha prensada. O brometo de potássio (KBr) é higroscópico e é difícil preparar-se uma pastilha completamente livre de umidade. A absorção de água pelo KBr pode resultar no alargamento da banda centrada em 3400 cm^{-1} devido à formação de pontes de hidrogênio. Observa-se que as interferências provenientes da

absorção de H₂O são diminuídas ao utilizar-se o método DRIFT (STEVENSON, 1982 citado por PEREIRA, 2000).

As altas pressão e temperatura durante o processo de preparação da pastilha podem alterar as naturezas física e química das SH, como, por exemplo, através da decomposição e ionização dos grupos COOH e dos grupos OH fenólicos (PEREIRA, 2000).

1.6.2) Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier por Reflectância Difusa (DRIFT)

Inicialmente o uso da reflectância difusa foi restrito às regiões do ultravioleta, visível e infravermelho próximo. Com o aperfeiçoamento dos equipamentos (maior razão sinal/ruído, aumento da sensibilidade dos detectores, maior sensibilidade e estabilidade da fonte) e acessórios de reflectância difusa (com habilidade de capturar o máximo da reflexão difusa) a técnica tem sido utilizada como prática de rotina na região do infravermelho médio, oferecendo inúmeras vantagens.

O rápido aumento na popularidade da espectroscopia no infravermelho por reflectância difusa surgiu devido ao fornecimento dos espectros de pós, sólidos e espécies adsorvidas em sólidos. Também novos métodos de amostragem têm introduzido abrasivos para coletar espectros de amostras que não são pós, aumentando a utilidade da técnica sem a necessidade de extensiva preparação da amostra. Além de reduzir o tempo de preparação da amostra obtêm-se informações de

materiais na forma mais próxima da original (MACKENZIE, 1998 APUD MESSERCHMIDT, 1999).

A radiação refletida de uma superfície opaca depende mais diretamente da natureza das partículas do meio sob consideração. A radiação refletida de tal meio é usualmente considerada como consistindo de duas partes distintas: a primeira é a especular, caracterizada pela radiação que é refletida da superfície da amostra com o mesmo ângulo de incidência. A segunda é a difusa e faz-se após a penetração de uma porção do fluxo incidente no interior da amostra. Esta radiação retorna à superfície da amostra, com a absorção parcial e múltiplos espalhamentos nas interfaces de partículas individuais das quais a amostra é composta.

A radiação não interage da mesma forma com a amostra. Apresenta diferentes caminhos através da mesma, diferentes profundidades de penetração, diferentes números de choques e um diferente número de espalhamento nas interfaces.

Na ausência de absorção, com espessura infinita e com múltiplos espalhamentos, um máximo de radiação retorna à superfície. Quando ocorre absorção a radiação é transmitida e espalhada nas interfaces e no interior da amostra antes de retornar a superfície (MESSERSCHMIDT, 1999).

O tamanho, a forma das partículas, o espaço livre entre elas e o grau de compactação, afetam a quantidade (concentração) do material através do qual a radiação é transmitida (WENDLANT *et al.*, 1996).

Espectroscopia no infravermelho usando a técnica de reflectância difusa tem sido aplicada extensivamente em pesquisas de vários materiais incluindo matéria orgânica, bem como na caracterização de substâncias húmicas. Uma variedade de bandas

características de estrutura molecular e de grupos funcionais foi identificada para estas substâncias (NIEMEYER *et al.*, 1992). Também a técnica tem sido aplicada para estimar quantitativamente os grupos funcionais, como por exemplo, a análise de grupos carboxílicos de ácidos húmicos extraídos do solo (CELI *et al.*, 1997).

A técnica de espectroscopia de reflectancia difusa é um meio conveniente de se obter espectros no infravermelho médio, como uma alternativa ao método de transmitância. Essas técnicas são discutidas e comparadas por alguns autores. De acordo com Painter e outros (PAINTER *et al.*, 1985) a técnica de reflectância difusa oferece vantagens sobre a espectroscopia por transmissão, por problemas associados com preparo de pastilha de KBr eliminando interferências devido à água e às modificações devido a pressão exercida, conforme dito anteriormente.

1.6.3) Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

A espectroscopia na região do UV-VIS constitui-se em uma técnica útil para a caracterização das mais variadas substâncias e moléculas em misturas complexas como as substâncias húmicas. A absorção da radiação deve-se ao fato das moléculas terem elétrons que podem ser promovidos a níveis de energia mais elevados. Estas transições eletrônicas podem ocorrer com elétrons de diferentes tipos de orbitais (ligações σ e π ligante e antiligante, por exemplo). Elétrons destes orbitais podem ser excitados a orbitais moleculares de mais alta energia, obtendo possíveis estados excitados (DRAGO, 1992).

A espectroscopia UV-Vis é uma técnica valiosa na identificação de grupos funcionais cromóforos, pois alguns compostos presentes nas SH absorvem fortemente acima de 280 nm. Esse comprimento de onda não representa a absorbância máxima das SH, mas é onde ocorrem as transições eletrônicas do tipo $\pi - \pi$, características de compostos como ácidos benzóicos, derivados de anilina e outros correlatos que são subunidades da estrutura das substâncias húmicas. Entretanto, considerando a natureza complexa das substâncias húmicas essa técnica não possibilita medir ou caracterizar um cromóforo em particular, mas a sobreposição de absorbâncias de vários grupos funcionais (STEVENSON, 1982).

As substâncias húmicas são conhecidas por conter sistemas de ligações duplas conjugadas aleatoriamente distribuídas nas macromoléculas, as quais são responsáveis por sua coloração marrom. A avaliação da cor marrom dos AH, baseados em suas propriedades óticas, pode ser utilizada na indicação do grau de humificação (BUDZIAK, 2002). A absorção de luz pelas SH parece aumentar com: i) o grau de condensação dos anéis aromáticos que estas substâncias contêm; ii) a taxa de C em núcleo aromático e C em cadeias alifáticas laterais; iii) conteúdo total de C; iv) massa molecular (SCHNITZER, *et al*, 1978 citado por BUDZIAK, 2002). A absorbância de soluções aquosas de AH e AF em 465 e 665 nm (razão E_4/E_6) e 270 e 407 nm (razão A_2/A_4) são utilizadas para caracterização destes materiais (NOVOTNY, 1997; SAAB, 1999, SILVA, 2001; PEREIRA, 2000; PAIXÃO, 2003; ROCHA & ROSA, 2003). Mais recentemente as amostras são analisadas no estado sólido empregando a técnica de reflectância difusa (OLENDZKI, 2006).

Algumas diferenças, como o formato dos espectros e os valores das razões E_4/E_6 e A_2/A_4 , podem ocorrer, visto que no estado sólido haveria, além da contribuição da policondensação aromática em moléculas isoladas, também a contribuição destas moléculas juntamente empacotadas (OLENDZKI, 2006).

A razão E_4/E_6 tem sido um bom método para avaliar o grau de humificação da MO do ambiente. O decréscimo da razão E_4/E_6 está diretamente relacionado com o aumento da massa molar e condensação dos carbonos aromáticos e a aromaticidade e inversamente relacionada à quantidade de grupos alifáticos (STEVENSON, 1994 citado por SAAB, 1999). A razão A_2/A_4 pode distinguir a origem da MO do ambiente, se de plantas terrestres ou marinhas. A baixa razão A_2/A_4 está relacionada com a maior participação de MO de origem marinha pela maior participação de porfirinas metaladas nestes materiais (absorção em 407 nm). A maior razão A_2/A_4 implica maior participação de plantas terrestres com altos níveis de estruturas de ligninas (absorção em 207 nm) (FOKEN *et al.*, 2000; SILVA, 2001).

1.6.4) Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

A espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) é uma técnica bastante sensível, não destrutiva, e diz respeito à detecção de elétrons desemparelhados de uma amostra, em fase líquida ou sólida, e à caracterização de seu ambiente químico (NAKAGAKI, *et al.*, 1997).

A EPR é um ramo da espectroscopia na qual a radiação, na frequência de microondas, é absorvida por moléculas, íons ou átomos possuindo elétrons com spins

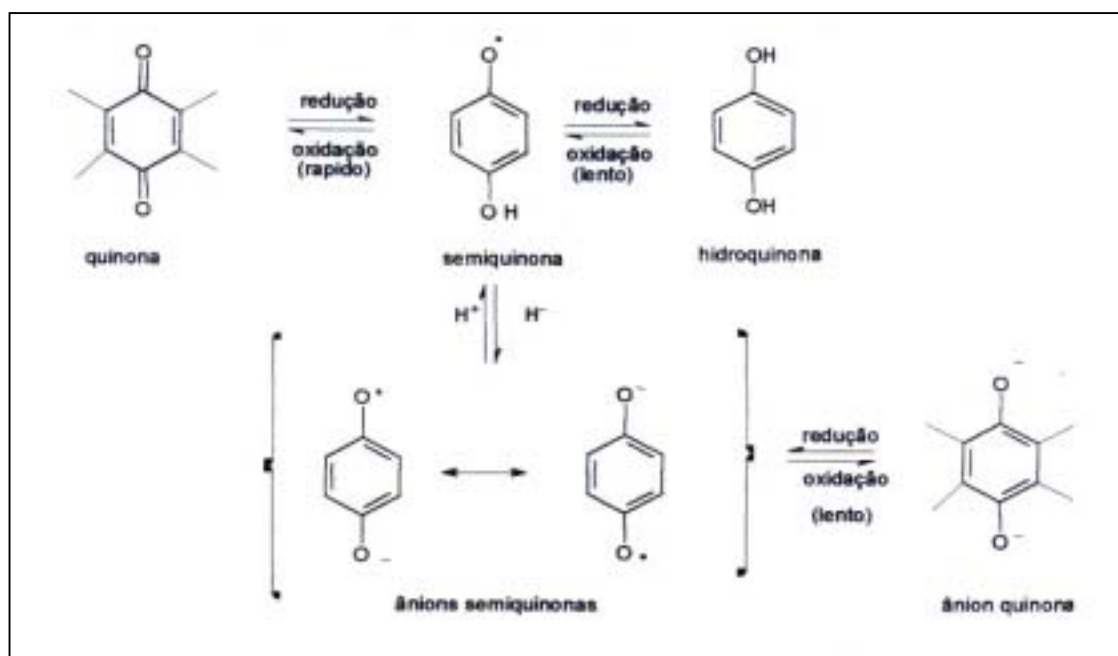
desemparelhados (centros paramagnéticos). Substâncias diamagnéticas (que não possuem elétrons desemparelhados) não podem ser detectadas por EPR, e, portanto, não interferem nos experimentos envolvendo substâncias paramagnéticas (OLENDZKI, 2006).

Por não haver a necessidade de grandes quantidades de amostras os experimentos realizados em Banda-X (frequência em torno de 9,5 GHz) utilizam tubos de quartzo de poucos milímetros de diâmetro que são preenchidos com cerca de 20 milímetros de altura de amostra. É uma técnica extremamente sensível e sob condições favoráveis o limite de detecção para centros paramagnéticos encontra-se no intervalo de 10^{11} a 10^{12} spins g^{-1} , o que equivale à parte por bilhão (GOODMAN e HALL citados por OLENDZKI, 2006).

As espécies paramagnéticas mais comumente observadas incluem radicais livres orgânicos, complexos metálicos paramagnéticos, e estados tripleto excitados de moléculas diamagnéticas.

A técnica de EPR permite, em muitos casos, a caracterização de sistemas com um ou mais elétrons desemparelhados. Esta técnica é usada no estudo das SH para identificar radicais livres, principalmente em estruturas de semiquinonas, e metais de transição. As semiquinonas podem ser produzidas pela redução de quinonas ou por oxidação de orto ou para-difenóis. Na Figura 11 são mostrados os diferentes passos de redução/oxidação para obter-se semiquinonas a partir de quinonas ou difenóis/difenolatos. A ocorrência dessas reações leva a importantes envolvimento das SH em reações de recuperação de ambientes degradados (LUIG CAMPANELLA *et al.*, 1991; PICCOLO *et al.*, 1982; SCHNITZER, 1982, citados por SILVA, 2001).

Figura 11. Esquema da estabilização do radical livre para-semiquinonas (SCHULTEN & SCHNITZER, 1993).



Além da quantificação e identificação de radical livre orgânico (RLO), a espectroscopia de EPR pode fornecer outros parâmetros espectroscópicos como o fator g , largura de linha e saturação de potência do sinal do radical livre que podem dar informações detalhadas sobre as SH (MARTIN-NETO *et al.*, 1994 citado por OLENDZKI, 2006).

Assim os espectros de EPR de SH apresentam sinal de radical livre orgânico (RLO) em $g \sim 2,00$. Estes sinais são caracterizados também pela largura de linha, $\Delta H_{pp} \sim 6$ G. Depois do sinal de RLO, a sonda paramagnética mais importante nos espectros de EPR de SH é a representada pelo íon Fe^{3+} , espécie paramagnética comum no ambiente. A técnica de EPR é capaz de fornecer também informações estruturais sobre a formação de complexos dos íons metálicos com as substâncias húmicas, e, ainda,

detectar radicais livres e o grau de humificação da matéria orgânica (GUIMARÃES *et al.*, 2001).

1.6.5) Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES)

A espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado, (ICP-AES) (do inglês Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry), é uma técnica analítica que pode ser utilizada para determinação de elementos em níveis de traços, baseada nos espectros de emissão dos elementos. Resultados analíticos favoráveis são obtidos na prática para aproximadamente 70 elementos, com limites de detecção geralmente alcançando níveis de ppb (partes por bilhão) sendo a maioria das amostras introduzidas na forma de soluções aquosas (SANTOS, 1999).

Nesta técnica a solução da amostra é nebulizada em uma fonte de energia, ou seja, o plasma de argônio induzido. Esta fonte não age somente para atomizar a amostra, mas também excita os átomos assim formados para emitir suas linhas espectrais características. A intensidade das linhas emitidas é uma função da concentração de átomos na fonte excitante e do conteúdo da amostra (ALLOWAY, 1990). Para operar um método analítico o analista deve escolher um nível de potência no plasma, o comprimento de onda de cada elemento e a altura de observação do plasma para cada elemento (VOGEL, 1992).

O sucesso da técnica é devido principalmente à capacidade de análise multielementar e a determinação com uma faixa ampla de concentração dos elementos

em uma mesma amostra. A alta temperatura e a atmosfera inerte do gás argônio do plasma também diminuem as interferências químicas da matriz, resultando em boa sensibilidade com baixos limites de detecção (SANTOS, 1999).

1.3.6) Difractometria de Raios-X (XRD)

Os raios-X constituem uma radiação eletromagnética de comprimento de onda curto produzida pela aceleração ou desaceleração de elétrons de alta energia ou pelas transições de elétrons dos orbitais internos dos átomos. O intervalo de comprimento de onda dos raios-X vai de cerca de 10^{-5} Å° até 100 Å°. A difração de raios-X convencional utiliza radiação com comprimentos de onda na região de 0,1 Å° até 25 Å°.

As fontes de raios-X, como os emissores de ultravioleta e visível, freqüentemente produzem tanto um espectro de linhas como um contínuo; ambos são importantes na análise. A radiação contínua também é chamada de radiação branca ou *Bremsstrahlung*, que significa radiação que vem da desaceleração de partículas; tal radiação geralmente é contínua por natureza (SKOOG *et al.*, 2002).

Os máximos de difração de raios-X (devido à interferência construtiva em uma família de planos de uma rede cristalina) ocorrem quando a direção de uma onda incidente, medida em relação à superfície de um plano de átomos, e o comprimento de onda da radiação obedecem a lei de Bragg (ATKINS, 1999):

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

onde d é a distância entre os planos, θ é o ângulo de incidência, n as ordens das reflexões e λ o comprimento de onda dos raios-X.

A técnica de difração de pó é usada para identificar amostras de substâncias sólidas, comparando-se as posições e intensidades das linhas de difração com as de um grande número de dados devidamente registrados (ATKINS, 1999), assim a técnica é útil na identificação de minerais e elucidação de suas estruturas. Caracterização de XRD no estudo dos AH têm sido realizadas e geralmente o padrão da difração dos AH mostra bandas largas com picos em 3,5 e 4,3 Å°. Também tem sido utilizada com sucesso para diferenciar estruturas alifáticas e aromáticas dos AH (SCHNITZER *et al.*, 1991; CHEN *et al.*, 1995; XING *et al.*, 1999). Representa uma importante ferramenta na caracterização da matriz inorgânica que pode estar associada à matéria orgânica em solos e sedimentos (NAIDJA *et al.*, 2002; LAIRD, 2001 citado por OLENDZKI, 2006).

1.7) Análise Quimiométrica

O avanço na instrumentação e computação tem estimulado o desenvolvimento de numerosos métodos quimiométricos e esses novos métodos têm ajudado a ampliar o uso da técnica analítica. O objetivo de muitas técnicas quimiométricas é a produção de um modelo empírico derivado de dados, que é usado para estimar uma ou mais propriedades do sistema. Se o resultado final é a determinação da composição de uma amostra ou a identificação qualitativa de alguma espécie presente, é necessário que se verifique como os dados foram obtidos e como eles podem ser modificados e transformados para gerar informações requeridas.

As técnicas quimiométricas são uma ferramenta para processar a vasta quantidade de informações produzidas por outras técnicas. Até recentemente as técnicas analíticas no infravermelho eram pouco usadas devido as seguintes desvantagens: bandas sobrepostas, desvios da lei de Beer sob uma larga faixa de concentração, irreprodutibilidade de linha de base, ruídos instrumentais elevados e baixa sensibilidade. Com o advento do algoritmo da transformada de Fourier e sua aplicação à espectroscopia no infravermelho, algumas dessas desvantagens foram superadas. Assim, a espectroscopia no infravermelho, em sinergia com técnicas quimiométricas recentemente desenvolvidas, fornece um meio efetivo de se fazer análises de misturas complexas sem a necessidade de qualquer separação prévia de seus componentes (BLANCO *et al.*, 1995).

Os algoritmos de Análise Hierárquica de Cluster (HCA) e Análise de Componentes Principais (PCA, principal component analysis) podem ser utilizados em análise exploratória para melhor visualização dos dados principalmente se estes forem altamente correlacionados, na observação de possíveis amostras anômalas (“outliers”); para assegurar que as amostras formem um conjunto homogêneo e para assegurar que os dados possuam suficiente poder para modelagem desejada (PELL, 2000).

A análise de componentes principais (“PCA”) é uma técnica usada para reduzir a dimensionalidade do parâmetro espaço, a partir de combinações lineares das variáveis originais de maneira que retenham as informações essenciais e pode significativamente ajudar na interpretação e análise dos dados. A PCA pode revelar as variáveis que determinam alguma estrutura inerente aos dados e esses podem ser interpretados em termos químicos ou físico-químicos.

2) OBJETIVOS

Este trabalho teve por objetivo caracterizar sedimentos coletados na Baía de Guaratuba, em 5 diferentes estações de amostragens, visando conhecer e detectar possíveis alterações de origem antrópicas nestes ambientes.

Estratégia para atingir os objetivos.

- a) Planejamento das estações de amostragens de modo a cobrir todas as possíveis grandes fontes de ações sobre o ambiente da Baía de Guaratuba (colaboração da Profa. Eunice da Costa Machado CEM/UFPR).
- b) Caracterizar por métodos químicos e espectroscópicos os sedimentos das 5 estações de amostragens;
- c) Extrair os ácidos húmicos, como representantes maiores da MO, dos sedimentos estudados e caracterizá-los por métodos químicos e espectroscópicos;
- d) Analisar, por métodos quimiométricos os dados obtidos de modo a avaliar as influências antropogênicas sobre o ambiente da Baía de Guaratuba.

Os objetivos específicos trataram da caracterização dos sedimentos da Baía de Guaratuba e os ácidos húmicos extraídos dos sedimentos por:

- Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR);
- Espectroscopia de Infravermelho por Transmitância (FTIR) e por Reflectância Difusa (DRIFT);
- Espectroscopia no ultravioleta-visível por reflectância difusa (DRUV-Vis);
- Difratometria de Raios-X (XRD);
- Análise do teor de metais (Al, Fe, Cu, Co, Mn, Zn, Pb e Cd) por Espectrometria de Plasma (ICP-AES);
- Análise de umidade e matéria orgânica por método gravimétrico;
- Análise dos dados obtidos por métodos quimiométricos.

3) MATERIAIS E MÉTODOS

3.1) COLETA DE AMOSTRAS DE SEDIMENTOS

As amostras de sedimentos foram coletadas na estação seca (setembro de 2004), com auxílio de uma draga manual (Petite Ponar, Widco, Sagnaw) M1 48602 USA, em cinco localizações da Baía de Guaratuba, mostradas no mapa da Figura 12. Cada localização está sujeita a diferentes níveis de influência das marés.

Estação I – Entrada da Baía: Sedimento basicamente arenoso, profundidade aproximadamente 8 m (da superfície da água), recebe influência de áreas urbanas.

Estação II – Mangue de Boguaçu: Região próxima à área urbana com habitações irregulares. Sedimento com raízes e folhas, mas com grande quantidade de areia, próximo ao cultivo de ostras. Profundidade aproximadamente 2 m.

Estação III – Região central da Baía, profundidade aproximadamente 3 m.

Estação IV – Final da Baía de Guaratuba, profundidade aproximadamente 2 m, recebe o aporte dos rios Cubatão e São João.

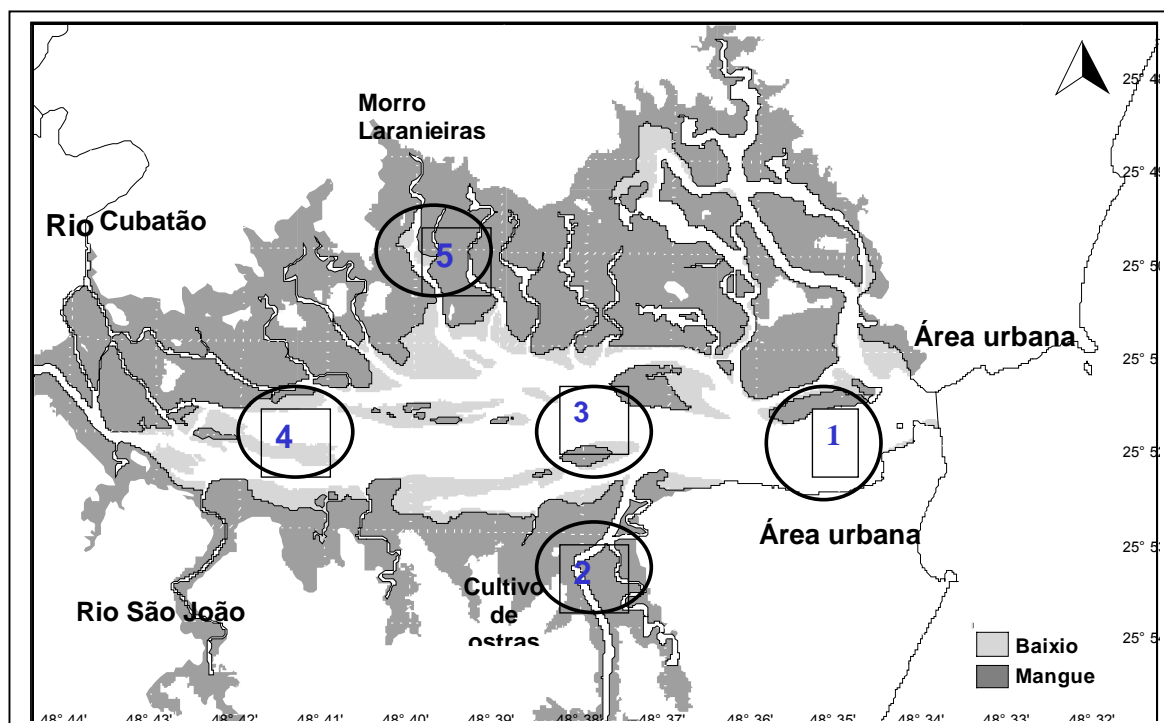
Estação V – Próximo ao Morro Laranjeiras, profundidade aproximadamente 2 m. Ambiente considerado de mangue, circundado de árvores, sedimento escuro com grande quantidade de raízes e folhas.

Para cada estação de amostragem foram retirados sedimentos em cinco diferentes pontos num raio de 5 m. Estes sedimentos foram misturados e armazenados em sacos plásticos, depois foram secos ao ar, separadas as raízes e folhas, triturados e passados em peneira (tamanho de poro 2 mm) para posterior análises e extrações das SH.

O processo de secagem foi realizado ao ar em formas de plástico, anteriormente descontaminadas com solução diluída de ácido nítrico. Estas formas foram cobertas com papel para evitar possíveis contaminações do material coletado com particulados carregados pelo ar. O material era continuamente movido para uma secagem mais homogênea.

O Mapa do Complexo Estuarino Baía de Guaratuba e das áreas de coleta de sedimentos é apresentado na Figura 12.

Figura 12. Mapa do Complexo Estuarino Baía de Guaratuba e das áreas de coleta de sedimentos.



3.2) EXTRAÇÃO DOS ÁCIDOS HÚMICOS UTILIZANDO-SE O MÉTODO SUGERIDO PELA “INTERNATIONAL HUMIC SUBSTANCES SOCIETY (IHSS)”.

As amostras de sedimentos foram secas ao ar, trituradas com auxílio de gral de porcelana e pistilo e peneiradas. Para obter-se uma amostragem significativa foi realizado o quarteamento do material seco. Após realizou-se a extração das SH segundo a metodologia sugerida da IHSS.

A 100 g de sedimento foi adicionado HCl 1 mol L⁻¹ até atingir pH aproximadamente 2. Após adicionou-se 1 L de solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ e deixou-se agitar por 1 hora. Centrifugou-se o material retirando o sobrenadante e neutralizou-se o resíduo com NaOH 1 mol L⁻¹. Ao material neutralizado adicionou-se 1000 mL de solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ sob atmosfera de nitrogênio e deixou-se agitar por 4 horas.

Centrifugou-se o material retirando o resíduo (humina), acidificou-se o sobrenadante até pH 1 com solução de HCl 6 mol L⁻¹ e deixou-se o material sedimentar até o dia seguinte.

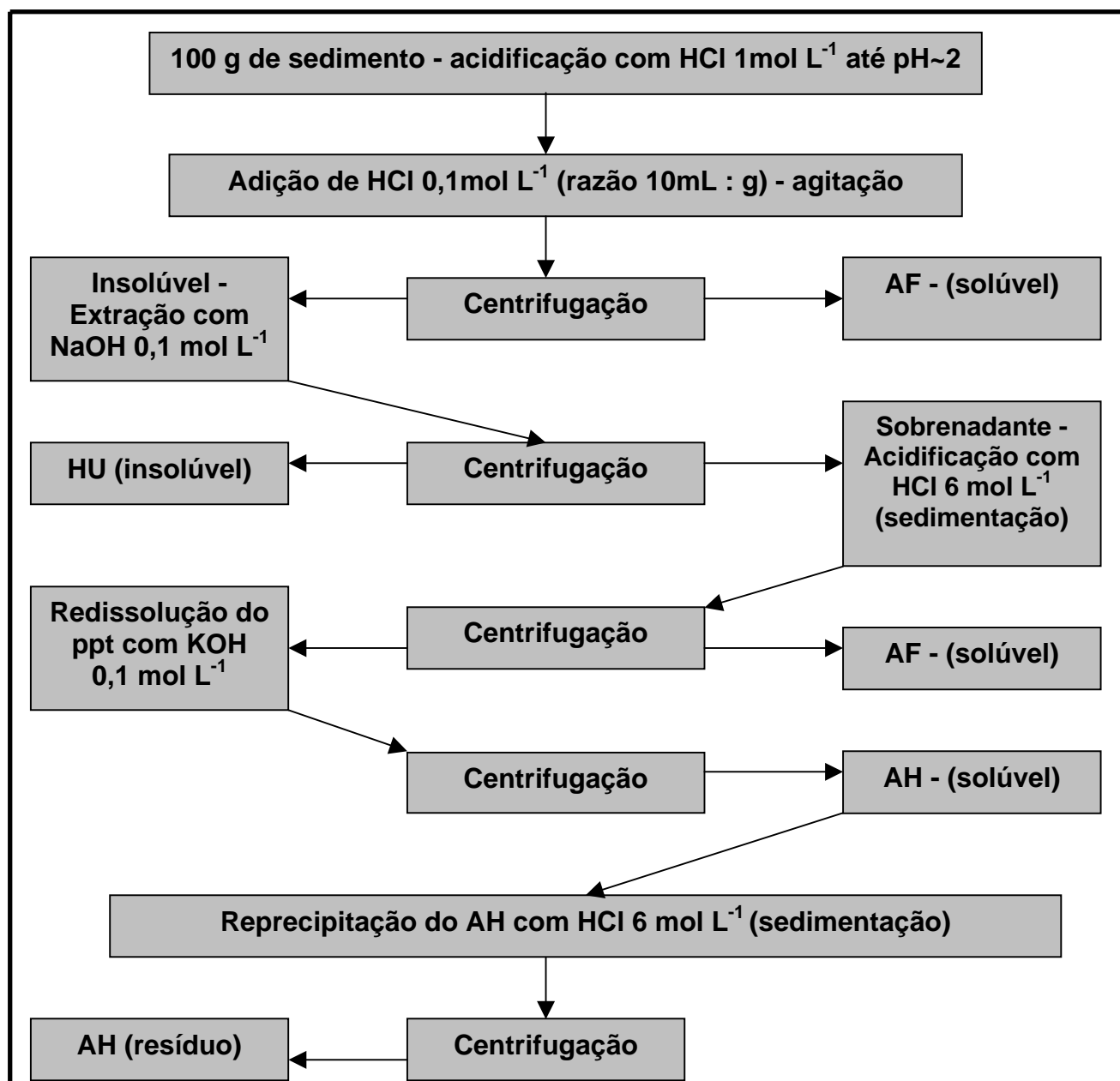
O material então foi centrifugado retirando o sobrenadante (AF). Redissolveu-se então o resíduo (AH) com solução de KOH 0,1 mol L⁻¹ e adicionou-se KCl sólido até concentração de íons K⁺ 0,3 mol L⁻¹. Centrifugou-se novamente o material. O ácido húmico (sobrenadante) foi reprecipitado com solução de HCl 6 mol L⁻¹ (pH ~1) e sedimentado por 12 horas.

Após a sedimentação o material foi centrifugado descartando-se o sobrenadante e obtendo-se o AH como resíduo.

Após a extração, o ácido húmico foi dializado para a retirada dos íons e, liofilizado para secar o material sem que ocorra sua desnaturação.

A Figura 13 traz o método de extração dos ácidos húmicos seguindo a metodologia recomendada pela IHSS.

Figura 13. Fluxograma do método de extração de ácidos húmicos recomendado pela IHSS.



3.3) ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS

3.3.1) Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier por Reflectância Difusa (DRIFT) e por Transmitância (FTIR)

Os espectros FTIR por transmitância e reflectância (DRIFT) foram registrados em espectrofotômetro série Excalibur BIORAD FTS 3500 GX, na região de 7500 a 400 cm^{-1} , “beamsplintter” de KBr estendido, detector de sulfeto de triglicina deuterada (DTGS), fonte de radiação de carbeto de silício e acessório de reflectância difusa modelo Gemini diffuse reflectance sampling head. Para as medidas de DRIFT foi utilizada mistura na razão 1:1 de amostra pulverizada e KBr de grau espectroscópico. Para cada espectro foram acumuladas 256 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} . Para as medidas de FTIR foi utilizada pastilha de KBr obtida por prensagem de misturas preparadas com aproximadamente 1 mg de amostra e 99 mg de KBr de grau espectroscópico. Também foram acumuladas 256 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} .

3.3.2) Espectroscopia no Ultravioleta-Visível por Reflectância Difusa (DRUV-Vis)

Os espectros de DRUV-Vis foram registrados em espectrofotômetro Shimadzu UV-2401 PC em modo reflectância, utilizando o acessório de esfera de integração modelo 240 – 52454-01, na faixa de 190 - 900 nm. A amostra foi seca e pulverizada antes da análise. Como referência (controle) foi utilizado BaSO_4 pulverizado e seco.

3.3.3) Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

Os espectros de EPR foram registrados em temperatura ambiente e em nitrogênio líquido (77 K), em espectrofotômetro Bruker ESP 300E operando em banda-X (9,5 GHz) empregando 100 KHz de frequência de modulação. Os valores dos parâmetros de EPR foram obtidos por tratamento e simulação dos espectros experimentais com o auxílio dos softwares WinEPR e SimFonia.

3.3.4) Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES)

Os teores de metais (Al, Fe, Mn, Cu, Co, Zn, Pb e Cd) das amostras foram obtidos após digestão de aproximadamente 0,5000 g de amostra, seca e pulverizada, com ácido nítrico (HNO_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (APHA, USA. EPA SW/846, 1996), utilizando-se o espectrômetro de emissão atômica com plasma de argônio acoplado indutivamente ICP-AES, Varian Vista Pró 2000.

Para a digestão das amostras utilizou-se aproximadamente 0,5000 g do material seco a 60 °C e pulverizado. À amostra pesada em becker de 250 mL adicionaram-se 10 mL de HNO_3 1:1 (v/v), em seguida aqueceu-se a ~ 150 °C por cerca de 15 minutos. Esfriou-se e adicionou-se 5 mL de HNO_3 concentrado. Novamente esperou-se alcançar a temperatura ambiente para a adição de 5 mL de H_2O_2 (30%) e aqueceu-se até redução de volume para +/- 5mL. Após esfriar, filtrou-se a amostra para balão

volumétrico de 100 mL, utilizando-se papel de filtro quantitativo, lavando cerca de 4 vezes o becker com água ultrapura (Mili-Q) e completou-se o volume do balão. Para a digestão foram usados ácido nítrico e peróxido de hidrogênio. (APHA, USA. EPA SW/846, 1996).

A análise do teor de metais foi realizada no Instituto de Tecnologia do Paraná (TECPAR).

3.3.5) Difratometria de Raios-X (XRD)

Obteve-se os difratogramas das amostras utilizando-se o difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), com tensão e corrente de fonte de 40 kV e 40 mA, respectivamente, com os ângulos de varredura (2θ) de 10° a 80° .

3.4 TEOR DE UMIDADE E MATÉRIA ORGÂNICA

Para determinar a umidade, aproximadamente 1,000 g de amostra “in natura” foi pesada e colocada em cadinho previamente calcinado e tarado. Os cadinhos com as amostras foram deixados em estufa por uma noite a temperatura de 110°C . Os cadinhos foram esfriados a temperatura ambiente em dessecador. Pela diferença de massa, determinou-se então a porcentagem de umidade.

Aproveitando o cadinho e o material contido na determinação anterior, efetuou-se a análise da matéria orgânica total pelo método da perda de massa a temperatura de 600 °C.

Os cadinhos foram colocados em forno-mufla a 600°C, mantidos por quatro horas. Antes de completo resfriamento do forno, retiraram-se os cadinhos para resfriá-los em dessecador e após pesá-los. O teor de cinzas foi determinado considerando o peso do resíduo mineral que restou no cadinho após combustão. As análises foram realizadas em triplicata.

3.5 ANÁLISES QUIMIOMÉTRICAS

As análises quimiométricas (análise de componentes principais e análise de clusters) foram realizadas com o auxílio do software Matlab, versão 5.0 e 6.5 e funções do PLS toolbox 3,0.

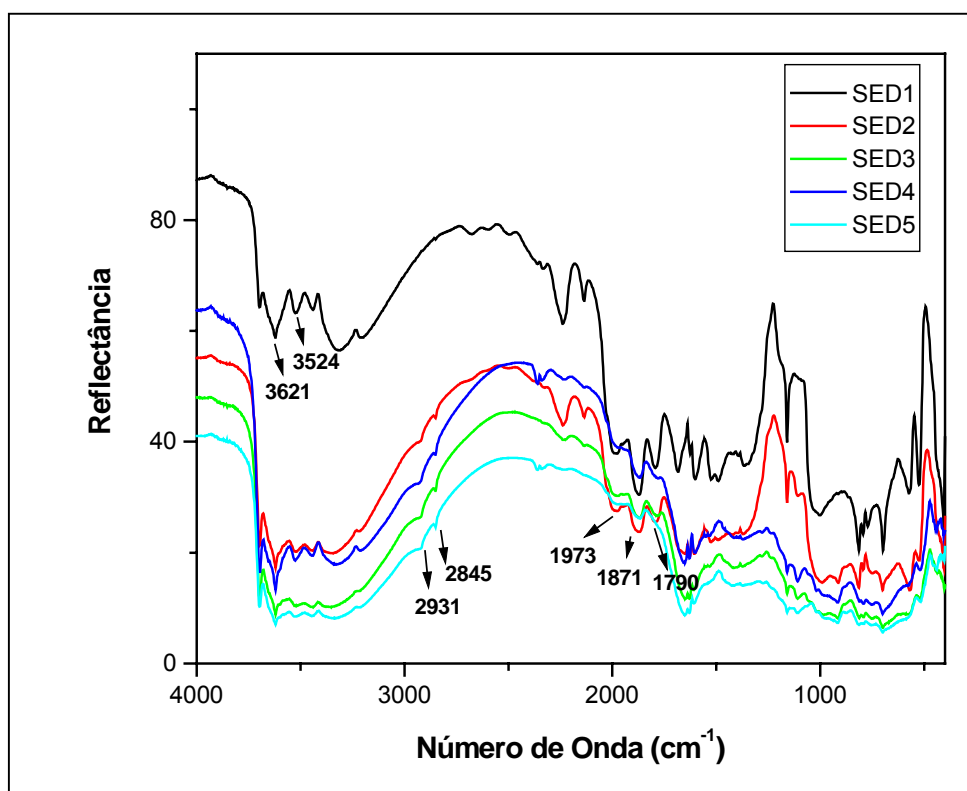
4) RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1) SEDIMENTOS

4.1.1) ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER POR REFLECTÂNCIA DIFUSA

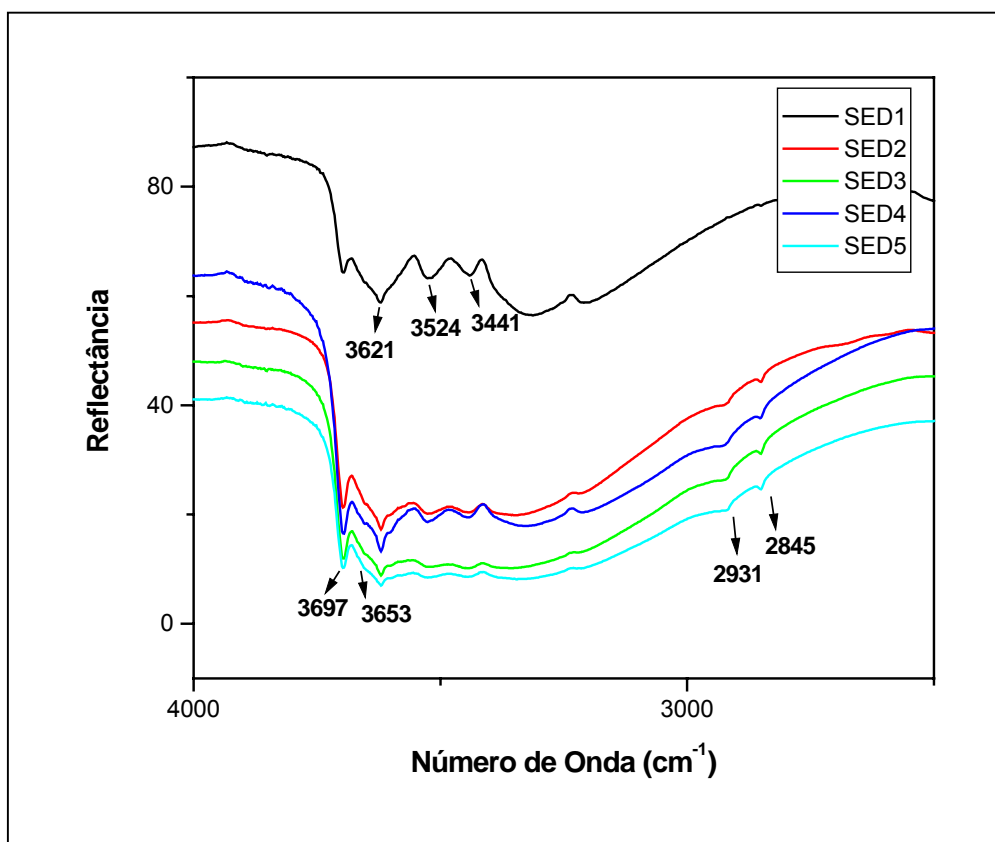
Os espectros de reflectância difusa foram obtidos em quintuplicada. A Figura 14 mostra os espectros médios de DRIFT para as amostras de sedimentos na região de 400 a 4000 cm^{-1} .

Figura 14. Espectros médios (5 amostras) de DRIFT na região do infravermelho médio para os sedimentos da Baía de Guaratuba.



Os espectros de DRIFT dos sedimentos apresentam absorções em torno de $3600\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$, referente a grupos O-H livre de ligações de hidrogênio. Esta é uma absorção de infravermelho peculiar a algumas amostras ambientais e corresponde a argilas onde alguns grupos O-H ficam alojados internamente, portanto sem permitir acesso às moléculas de água, ou outras estruturas com átomos de oxigênio disponíveis para formação de ligações de hidrogênio (SILVA, 2001). Esta é uma absorção típica de amostras com algum grau de ordem na sua estrutura. A Figura 15 traz um recorte do espectro médio dos sedimentos na região de $4000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$. Na região de $3200\text{ - }3700\text{ cm}^{-1}$ observaram-se varias bandas de O-H de minerais. Em 3697 cm^{-1} , 3653 cm^{-1} observa-se absorções características de caulinita, em 3621 cm^{-1} absorções de gibsitita e caulinita e em 3524 cm^{-1} e 3441 cm^{-1} de gibsitita (RUSSEL *et al*, 1994). A banda em torno de 3560 cm^{-1} é típica de estiramento O-H de amostras de Fe^{3+} em quantidades suficientes para formar estruturas de $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}\text{-OH}$. Esta banda é mais evidente na amostra de sedimento do primeiro ponto de coleta (SED1). Na região de 2900 cm^{-1} (C-H de alifáticos) vê-se absorções nos quatro últimos pontos de coleta.

Figura 15. Espectros médios de DRIFT na região do infravermelho médio para as amostras de sedimentos (4000-2500 cm^{-1}).

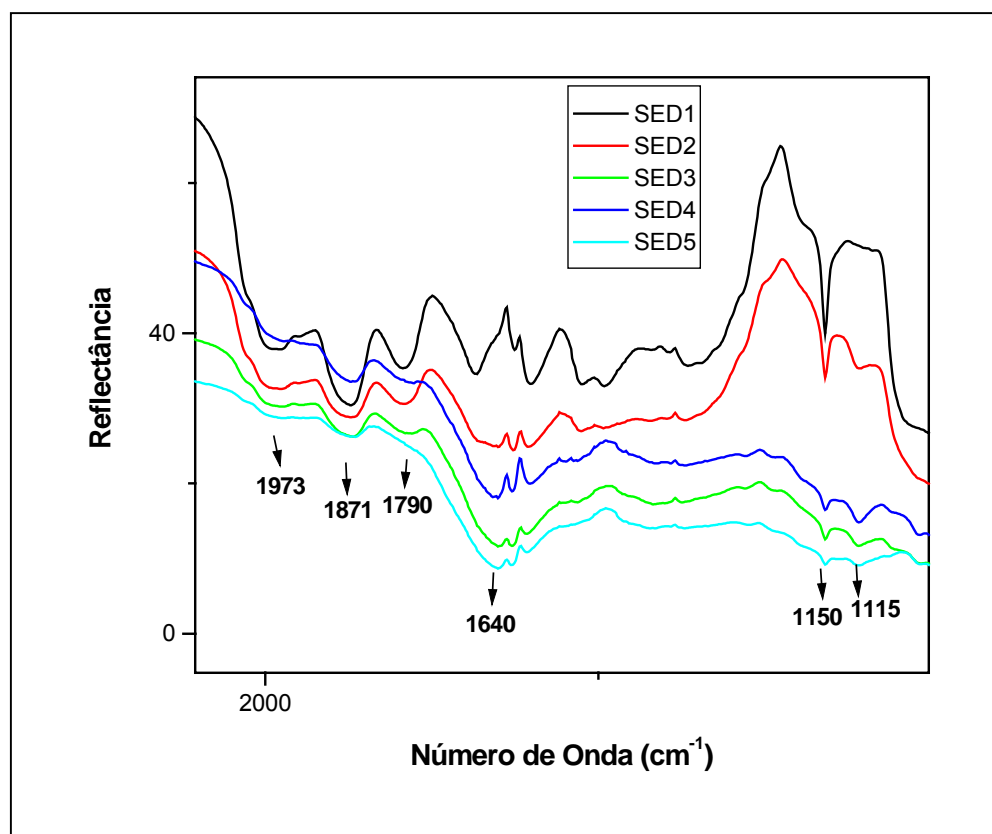


Na Figura 16 é apresentado o espectro médio de DRIFT na região de 2200 – 1000 cm^{-1} . Todas as amostras apresentaram bandas em 1973, 1871 e 1790 cm^{-1} características do mineral quartzo. O que pode ser evidenciado pelas absorções deste mineral em 811, 792, 698, 565 e 519 cm^{-1} na Figura 17 (RUSSEL *et al*, 1994) e pelas bandas em 2240 e 2134 cm^{-1} presentes nos espectros de amostras de quartzo puro (NAUYEN *et al.*, 1991), estas bandas são menos intensas nas amostras SED3, SED4 e SED5.

As absorções na região de 1640 cm^{-1} (C=C, C=N, C=O de COO^- e deformação angular de água), indicam a presença de grupos funcionais característicos de matéria

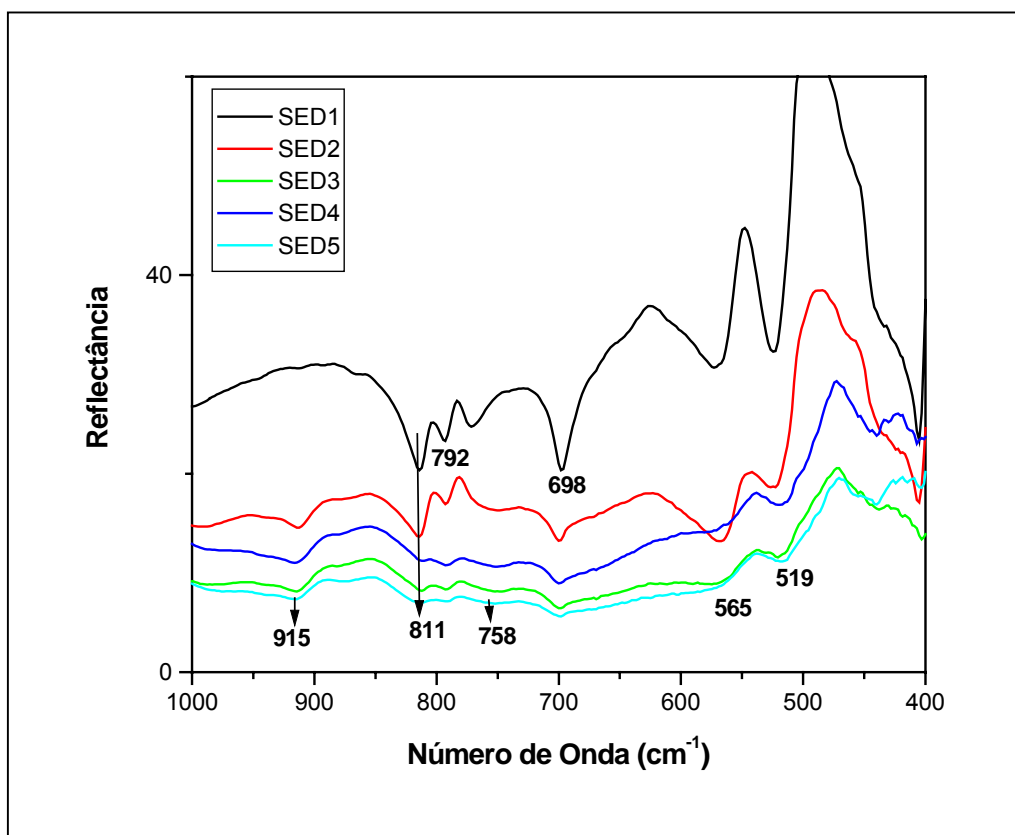
orgânica nas amostras. Estas absorções não são encontradas no primeiro ponto devido a este possuir carácter mais mineral e são mais evidentes nos sedimentos SED3 a SED5 (região mais afastada da entrada da baía). Entre 1000 e 1100 cm^{-1} absorções atribuídas a grupos C-O de carboidratos e Si-O de silicatos, são observados em todos os espectros. As absorções em torno de 1150 cm^{-1} podem ser atribuídas a silicatos de ligações Si-O-Si ou de Si-O-Al, que em alta concentração, e dependendo do tamanho das partículas, causam inversão nas bandas dos espectros de DRIFT. Observou-se nos espectros dos sedimentos SED1 e SED2 anomalia nesta região devido à reflexão especular.

Figura 16. Espectros médios de DRIFT na região do infravermelho médio para as amostras de sedimentos (2200 - 1000 cm^{-1}).



As bandas em 915, 795, 758, 470 e 420 cm^{-1} são úteis para identificar caulinita, a banda em 912 cm^{-1} também pode ser atribuída a grupos oxigenados aromáticos. As bandas em 915 e 758 cm^{-1} não são observadas na amostra SED1. Para as outras amostras a intensidade relativa entre as bandas 795 e 758 cm^{-1} é aproximadamente igual indicando ordenação na estrutura da caulinita (RUSSEL *et al.*, 1994).

Figura 17. Espectros médios de DRIFT na região do infravermelho médio para as amostras de sedimentos (1000 - 400 cm^{-1}).

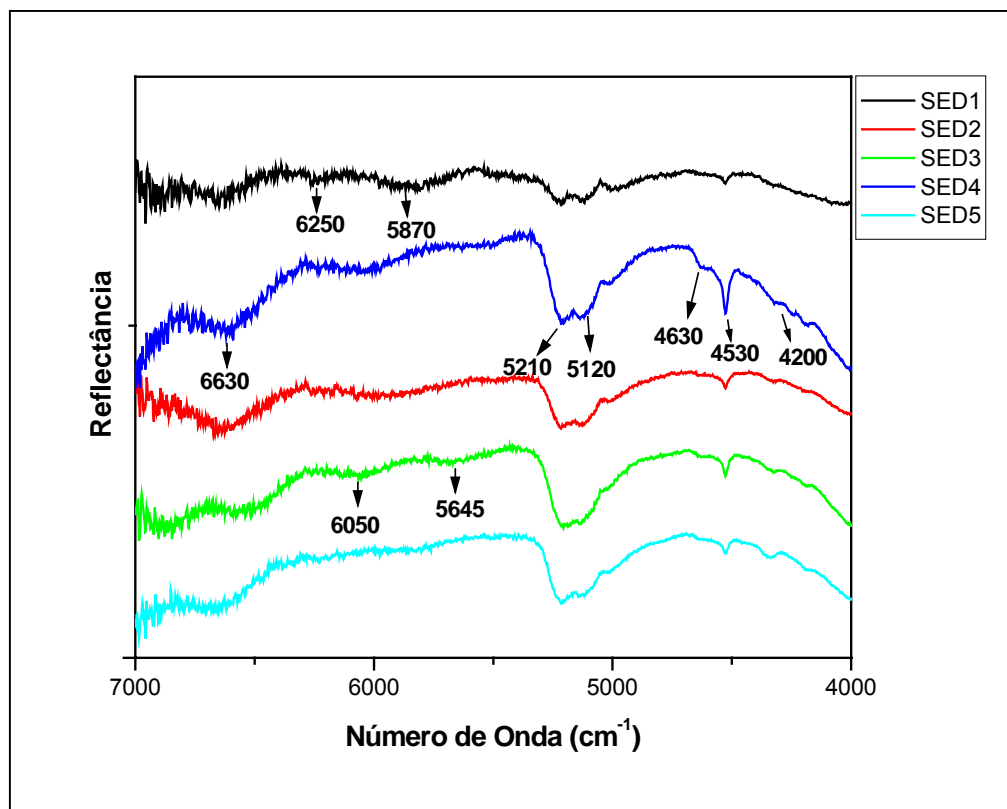


Na região do infravermelho próximo (Figura 18) as absorções mais evidentes são em 4180 cm^{-1} absorções do segundo sobreton (3ν) de deformação de grupos $-\text{CH}_3$, observada nos espectros das amostras SED2, SED3, SED4 e SED5, em 4340 cm^{-1}

observa-se que a intensidade relativa desta banda é maior para o espectro da amostra SED5 que pode ser atribuída ao segundo sobreton de C-H e CH_2 , entre 4500 e 4600 cm^{-1} são encontradas bandas de deformação do segundo sobreton (3ν) de estiramento C=C do anel aromático mais evidente no espectro da amostra SED4. Na região de 5100 a 5200 cm^{-1} são observadas bandas devido a combinações, estiramentos e deformações de grupos OH e segundo sobreton (3ν) de grupos C=O de grupos carboxílicos, cetonas e amidas primárias. Em 6630 cm^{-1} têm-se bandas de OH de água (2ν) e grupos OH com ligações de hidrogênio.

A Figura 18 mostra os espectros médios de DRIFT para as amostras de sedimentos na região de 4000 a 7000 cm^{-1} .

Figura 18. Espectros médios de DRIFT na região do infravermelho próximo para as amostras de sedimentos.



4.1.2) ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA) DOS DADOS DE DRIFT

A PCA empregando os espectros do MID foi realizada para observar o agrupamento natural das amostras. Os espectros de reflectância foram “alisados” para minimizar os efeitos de ruídos utilizando-se o algoritmo de Savitzki-Golay, empregando-se o cálculo da primeira derivada para correção da linha de base e, normalizados para minimizar o efeito das variações na quantidade de amostra utilizada para fazer as medidas. As regiões de 400-500 cm^{-1} por apresentarem razão sinal-ruído baixa e de 3800-4000 cm^{-1} por não apresentarem informações bem como a região de 2300-2400 cm^{-1} de absorção de CO_2 e a região de 1012-1300 cm^{-1} devido à reflexão especular foram excluídas na análise de componentes principais.

A PCA é uma maneira eficiente para mostrar as fontes dominantes de variação nos dados multivariados. Na PCA dos espectros de DRIFT na região do infravermelho médio as três primeiras componentes explicaram 95,92% da variância total dos dados originais. A primeira componente, CP1, diferenciou as amostras SED1 e SED2 das demais, a segunda componente, CP2, diferenciou a amostra SED5 das amostras SED3 e SED4. A terceira componente, CP3, separa as amostras do sedimento do segundo ponto de coleta (SED2) das amostras de sedimento do primeiro ponto (SED1) como pode ser verificado através das Figuras 19 e 20.

Figura 19. Gráfico de escores da CP1 vs CP2 dos espectros de DRIFT dos sedimentos na região do infravermelho médio.

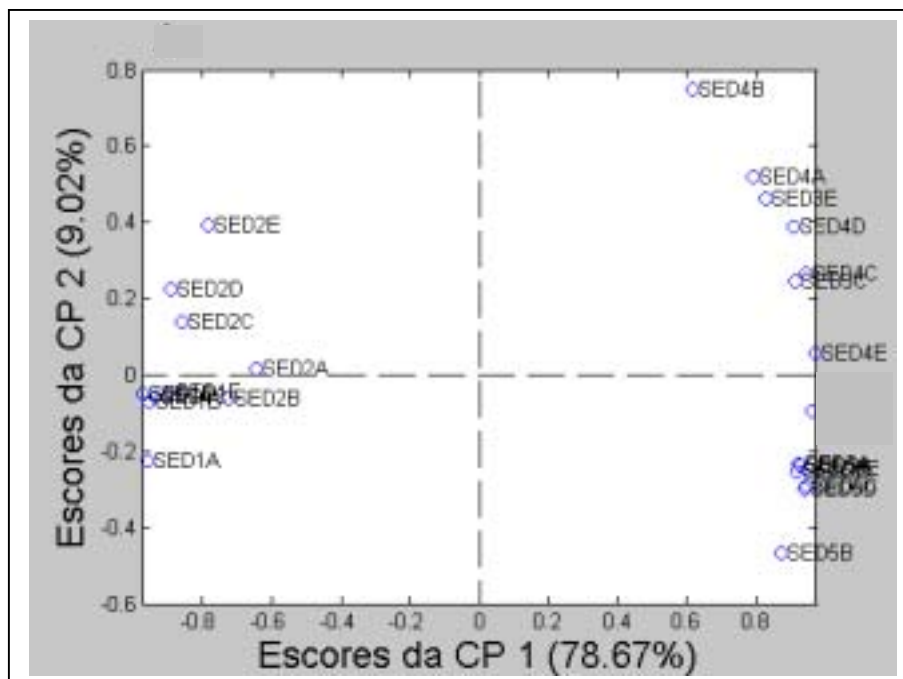
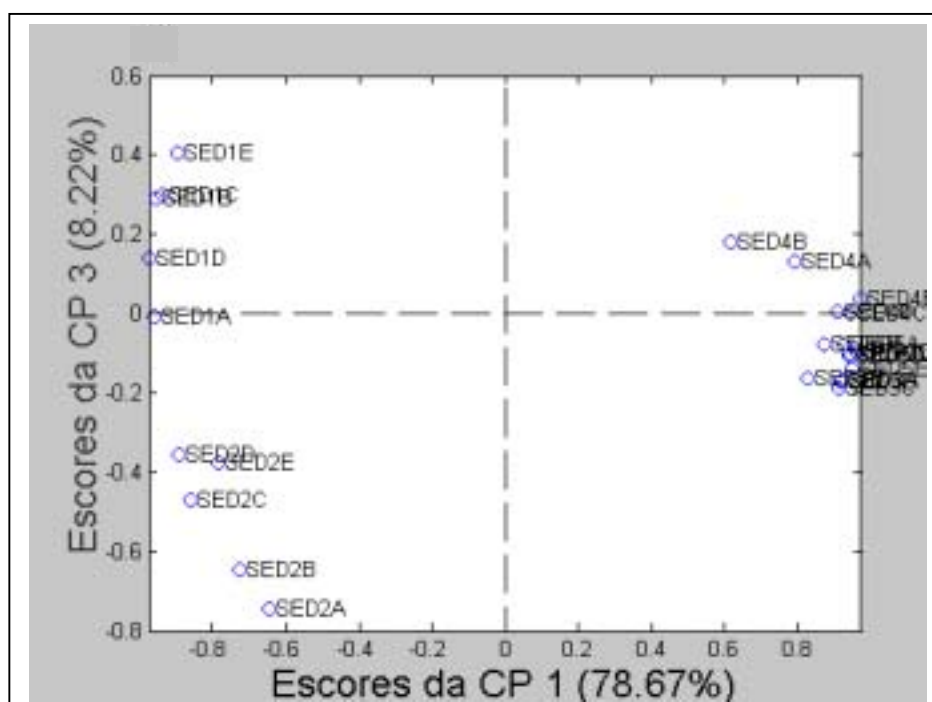
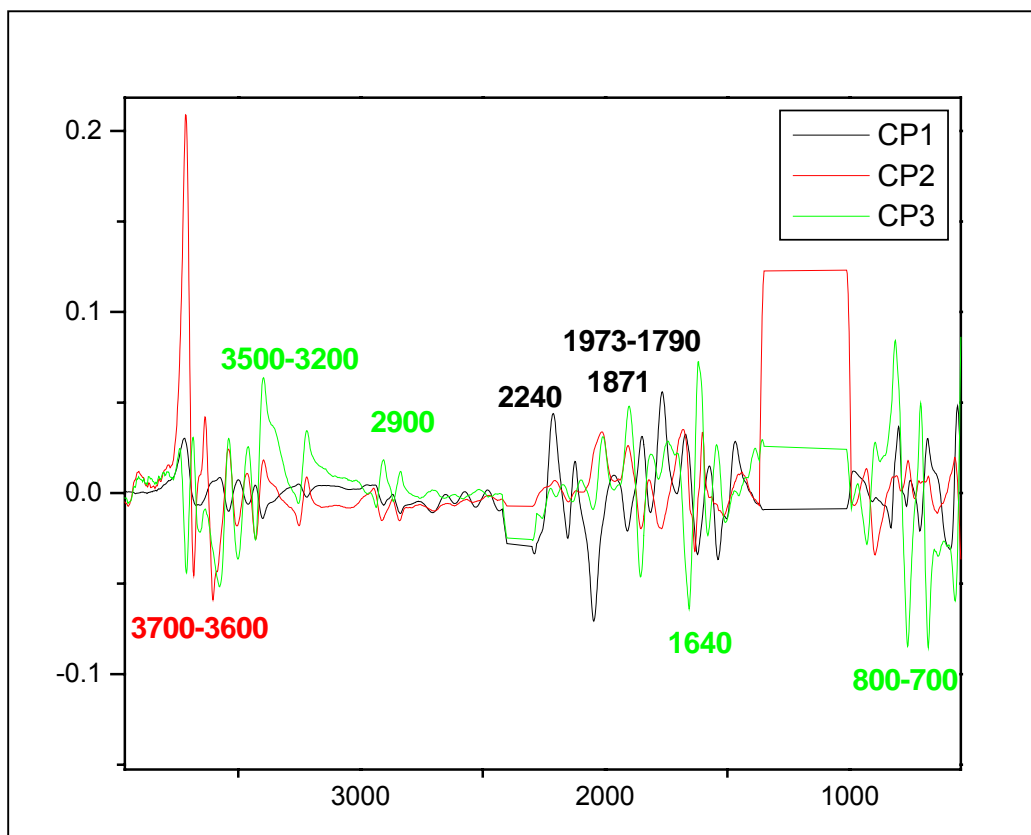


Figura 20. Gráfico de escores da CP1 vs CP3 dos espectros de DRIFT dos sedimentos na região do infravermelho médio.



A partir do gráfico de *loadings*, Figura 21, verifica-se que a CP1 diferencia as amostras SED1 e SED2 das demais, pode-se notar que as variáveis que tem maior peso na primeira componente principal são referentes ao mineral quartzo, enquanto que a segunda componente diferencia a amostra SED5 pela região de $3600\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ bandas referentes a caulinita e na CP3 observa-se bandas na região de 2990 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} indicando que a amostra SED2 tem maior teor de matéria orgânica (bandas 2990 e 1640 cm^{-1}) que a amostra SED1 e bandas na região de $3300\text{--}3220\text{ cm}^{-1}$ e $800\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ de mineral.

Figura 21. Gráfico de *loadings* da CP1 vs CP2 vs CP3 dos espectros de DRIFT dos sedimentos na região do infravermelho médio.



Na análise de componentes principais para as cinco amostras, empregando os espectros de reflectância (primeira derivada) na região de 4200 a 4700 cm^{-1} , as duas primeiras componentes representam 92% da variação espectral para estas amostras. Como pode ser observado no gráfico dos escores da Figura 23, a primeira componente principal separa as amostras de sedimento do quarto ponto de coleta das demais e no gráfico dos *loadings* (Figura 24) verifica-se que a variável responsável por esta separação é a banda com máximo em 4525 cm^{-1} como pode ser visto na Figura 22 (espectros médios das amostras de sedimentos na região de 4200 a 4700 cm^{-1}) esta banda é mais intensa para a amostra SED4. Também se pode observar que os escores da segunda componente principal separam a amostra SED5 das outras amostras (Figura 23) pela banda em 4350 cm^{-1} (Figura 24) relativamente mais intensa para a SED5.

A absorção em 4525 cm^{-1} (2210 nm) pode ser atribuída a banda de combinação da deformação angular (Al-OH) mais estiramento (O-H) e são absorções características de argilominerais (VISCARRA ROSSEL RA, 2006). A absorção em 4350 cm^{-1} pode ser atribuída a banda de combinação do grupo CH_2 ou combinação com grupos C-O e pode ser também confundida com banda de combinação de O-H de minerais.

Figura 22. Espectros médios de DRIFT na região do infravermelho próximo para as amostras de sedimentos na região de 4200 – 4700 cm^{-1} .

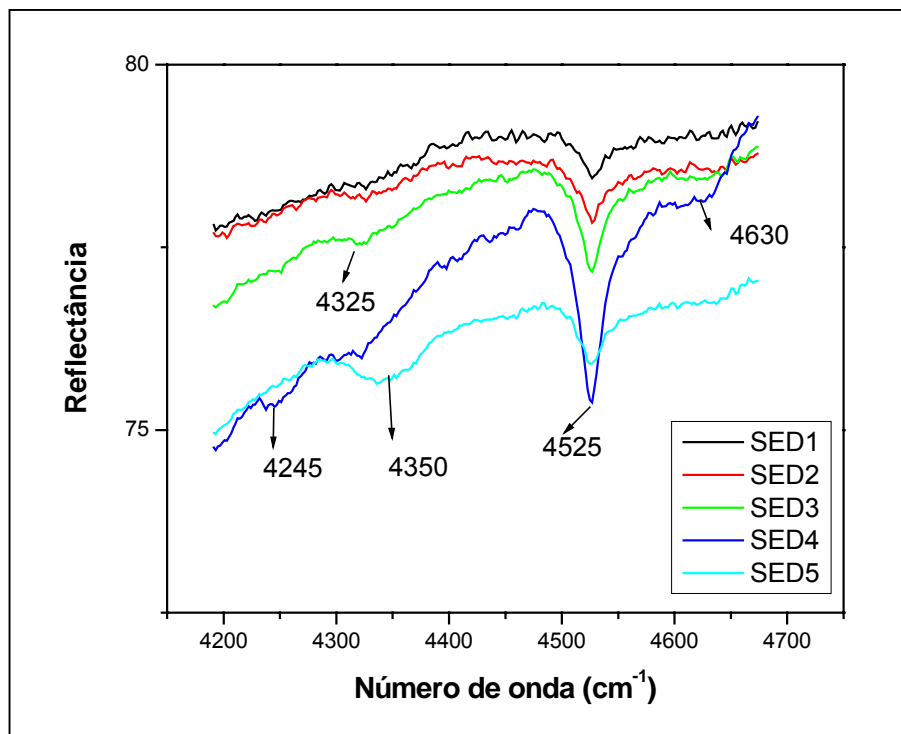


Figura 23. Gráfico de escores da CP1 vs CP2 dos espectros de DRIFT dos sedimentos na região do 4200-4700 cm^{-1} .

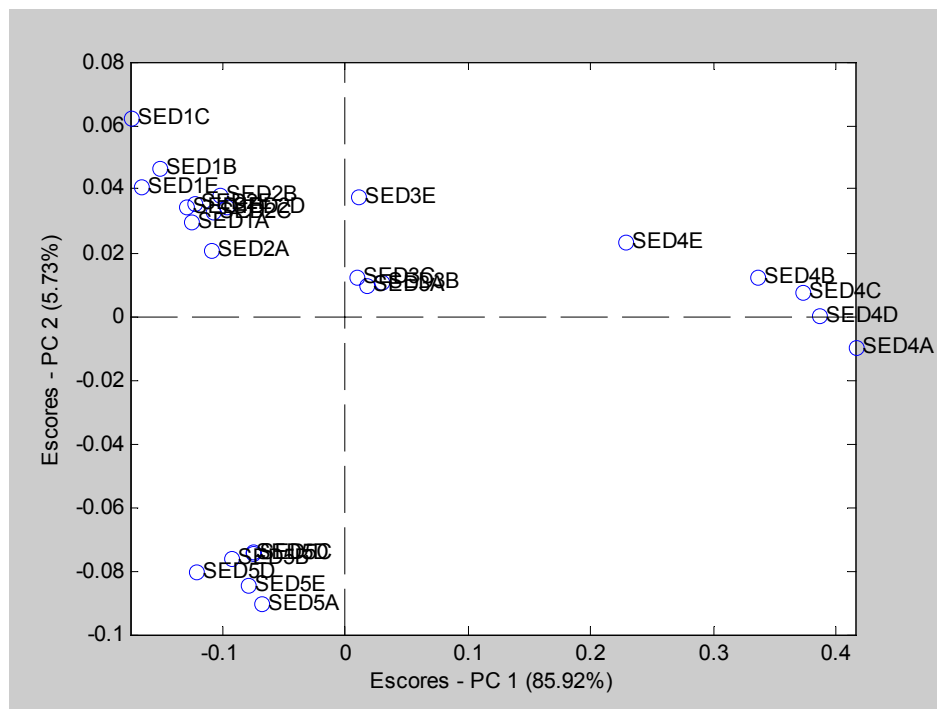
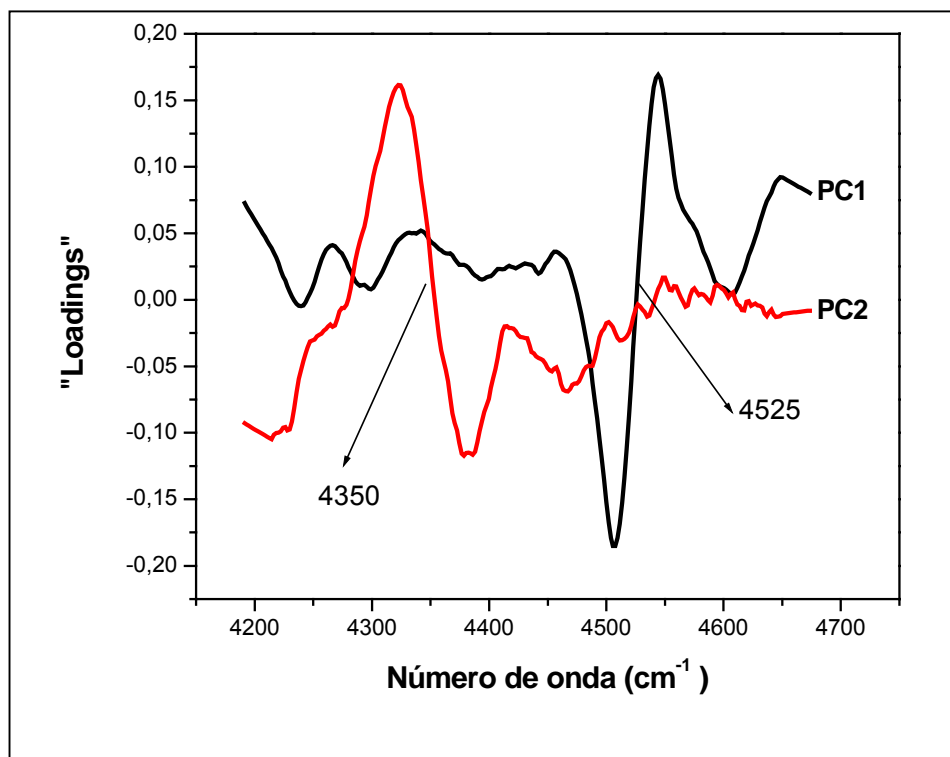


Figura 24. Gráfico de *loadings* da CP1 vs CP2 dos espectros de DRIFT dos sedimentos na região de 4200-4700 cm^{-1} .

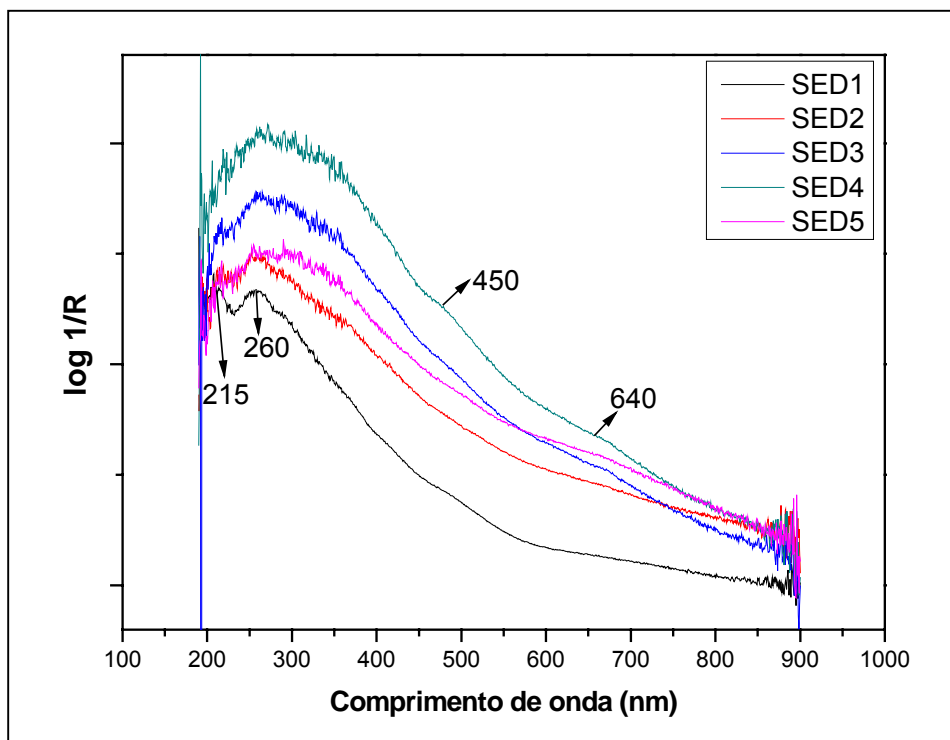


4.1.3) ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA-VISÍVEL POR REFLECTÂNCIA DIFUSA (DRUV-VIS)

Apesar de seus espectros aparentemente simples, a espectroscopia de UV-Vis constitui-se em uma técnica útil para a caracterização das mais variadas substâncias e moléculas em misturas complexas como as das SH, solos e sedimentos. A espectroscopia na região do UV-Vis permite a identificação de transições de elétrons entre níveis de energia (transições eletrônicas). Por essa razão, a espectroscopia UV-Vis é também chamada de espectroscopia eletrônica.

Os espectros de UV-VIS por refletância difusa mostram as “absorbâncias” ($\log 1/R$) em função das transições eletrônicas entre os diversos níveis das estruturas químicas presentes, mais os efeitos de empilhamento do material no estado sólido (VALLE, 2006). Todos os espectros apresentam banda de absorção em 215 nm e 260 nm (Figura 25) referentes a banda de transferência de carga ($O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$), possivelmente de estruturas de hematita (SHERMAN AND WAITE, 1985). As amostras SED3, SED4 e SED5 apresentam uma banda larga nesta região possivelmente devido a contribuição do material orgânico de baixa massa molecular (MAIA, 2001). Observa-se em todos os espectros banda em torno de 450 nm, associada a transição de campo ligante, ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$, de estruturas de $[Fe(O)(OH)]$. Bandas em 640 nm podem ser atribuídas a transições de campo ligante de, ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ de íons Fe^{3+} .

Figura 25. Espectros médios de DRUV-Vis para as amostras de sedimentos.



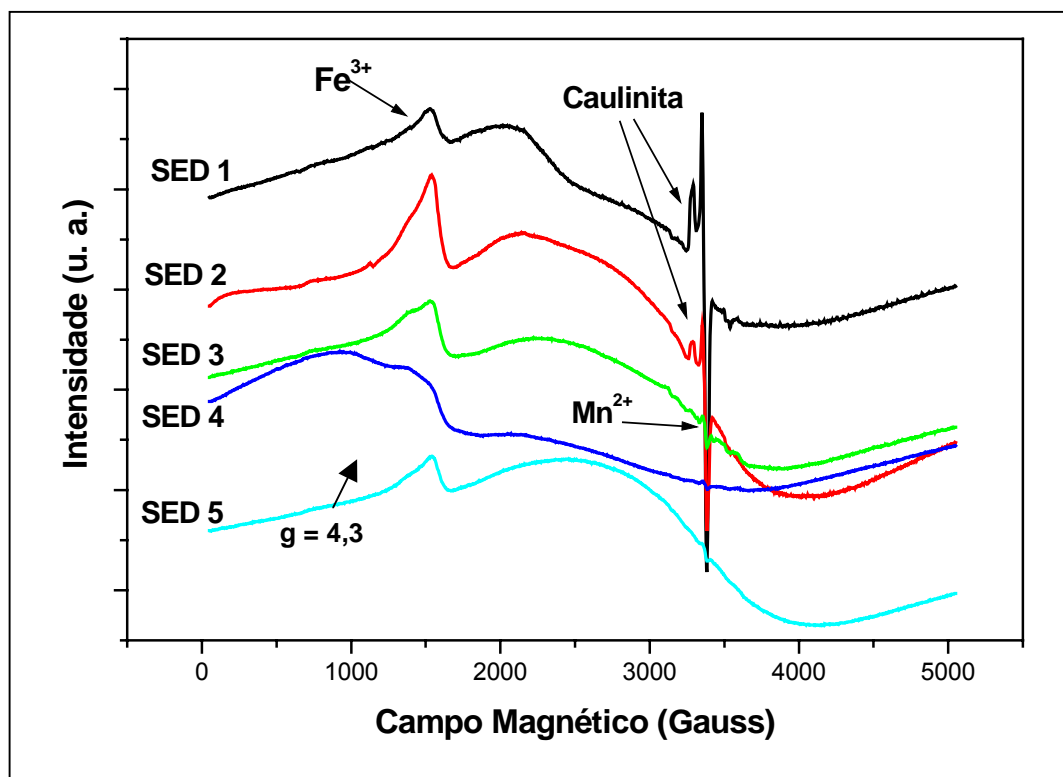
4.1.4) ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (EPR)

A ressonância paramagnética eletrônica (“electron paramagnetic resonance”) trata da investigação de moléculas ou íons com elétrons desemparelhados, que na presença de campo magnético e radiação eletromagnética monocromática na faixa de microondas entram em ressonância. Esta técnica é capaz de fornecer informações estruturais sobre a formação de complexos dos íons metálicos com as substâncias húmicas. Pode também, detectar radicais livres e o grau de humificação da matéria orgânica (GUIMARÃES *et al.*, 2001). Apesar dos espectros de amostras do ambiente

(solo, sedimentos, huminas e ácidos húmicos) serem caracterizados por linhas largas e nem sempre definidas, são muito importantes para estudos ambientais (SILVA, 2001).

Os espectros de EPR para as amostras de sedimentos em faixa de campo magnético de 5000 G, 77 K, são apresentados na Figura 26.

Figura 26. Espectros de EPR para as amostras de sedimentos na faixa de campo de 5000 G e temperatura de 77 K.



Enquanto que nos espectros de minerais se observam linhas de íons Fe^{3+} em diferentes simetrias dadas as substituições isomórficas deste dentro da organização cristalina dos minerais, nos espectros de substâncias húmicas se observa apenas as linhas do centro I de ferro, com $g = 4,3$ (1500 G), nos domínios diluídos, que consiste da interação de íons Fe^{3+} com a matéria orgânica, ligados aos grupos funcionais das SH (LOMBARDI, 2005). Todos os espectros dos sedimentos apresentaram absorções

claras em $g \sim 4,3$ (1500 G). As amostras SED3 e SED4 apresentam um sexteto de linhas na região do radical livre orgânico (RLO) característico de complexos de Mn^{2+} . Todas as amostras apresentam linha larga, entre 2500 e 4000 G, referente à ressonância de aglomerados de íons Fe^{3+} e linha fina em torno de 3400 G devido à absorção de RLO. As amostras SED1 e SED2 apresentam dubleto de linhas em $g \sim 2$ (3400 G), típico de “buraco de elétron” em estrutura de caulinita. Estas linhas são obtidas pelos defeitos induzidos por radiação (DIR), que são correspondentes a centros paramagnéticos devidos a buracos de elétrons, ou vacâncias, em ligações Si-O e Al-O da estrutura da caulinita (LOMBARDI, 2005).

Comparando-se as absorções de Fe^{3+} em domínios concentrados (~ 4000 G), verificou-se que a amostra SED5 possui absorção mais acentuada que a amostra SED4. Mostrando que a amostra SED5 é de ambiente mais oxidado (menos poluído) que a amostra SED4 que possui ferro na forma reduzida (Fe^{2+}), podendo indicar alteração no ambiente.

Nas Figuras 27 e 28 observa-se o sexteto de linhas característico de íons Mn^{2+} (encontrado nas amostras SED3 e SED4) (Figura 27) e o dubleto de linhas característico de amostras que contém caulinita (encontrado nas amostras SED1 e SED2) respectivamente (Figura 28).

Figura 27. Sexteto de linhas característico de íons Mn^{2+} (encontrado nas amostras SED3 e SED4).

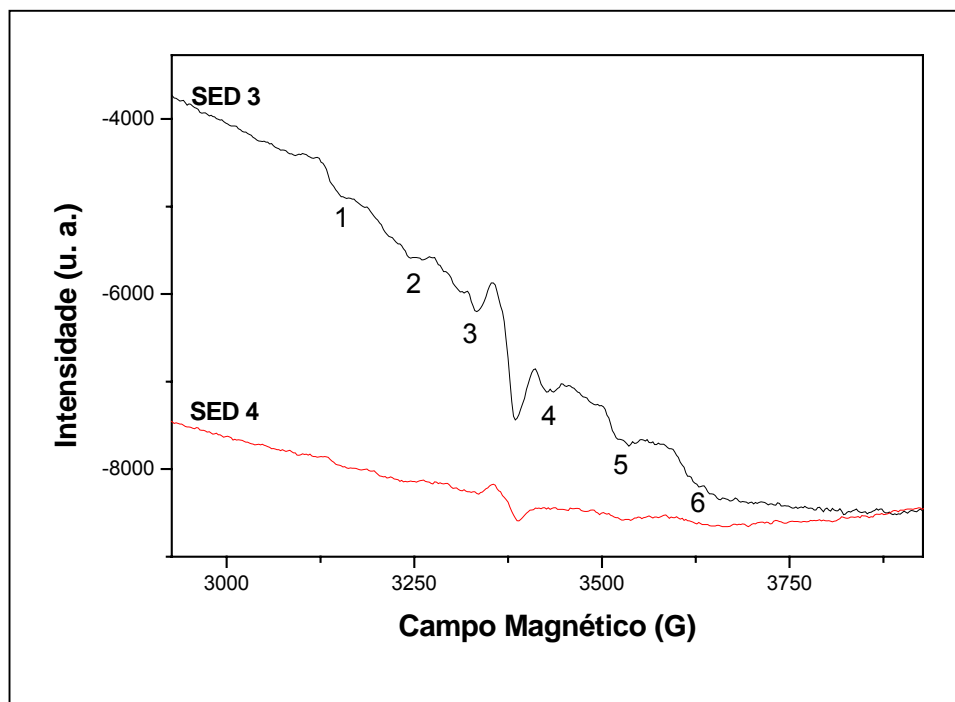
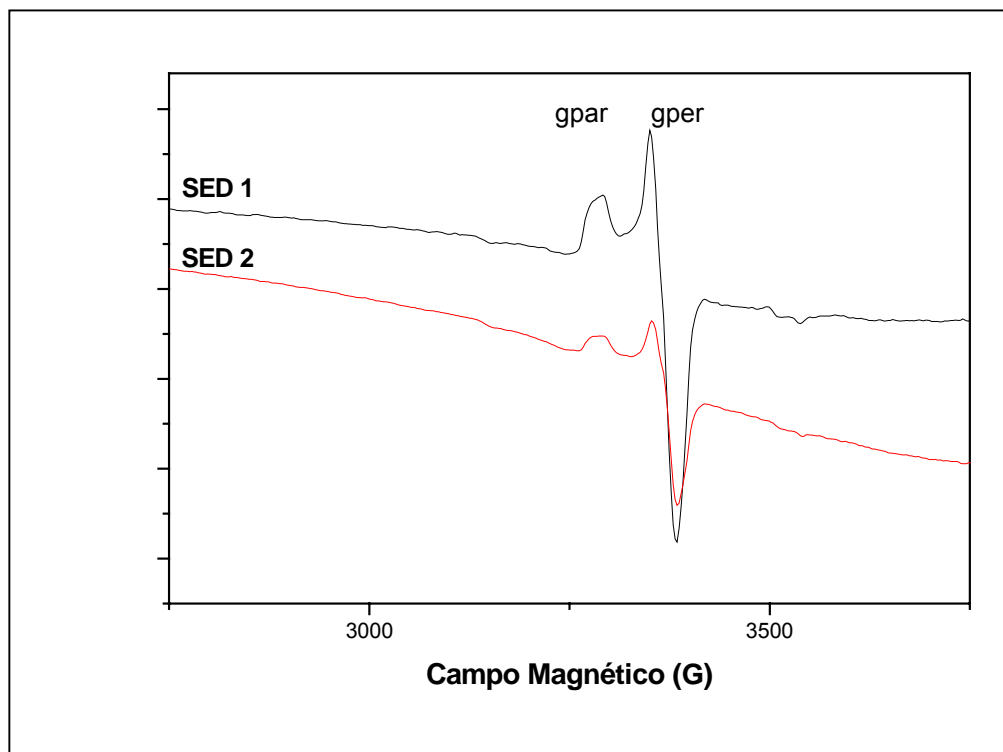


Figura 28. Dubleto de linhas característico de amostras que contém caulinita (amostras SED1 e SED2)



4.1.5) UMIDADE E MATÉRIA ORGÂNICA

A matéria orgânica dos sedimentos é muito importante na retenção/sorção de diversas espécies dissolvidas e particuladas, a exemplo dos metais (JESUS, 2004).

Amostras de sedimentos e ácidos húmicos com baixos teores de cinzas podem ser um indicativo de fraca interação entre estruturas inorgânicas e estruturas orgânicas no ambiente de onde foram extraídas. O alto teor de cinzas pode estar diretamente relacionado com o ambiente de origem, devido à formação da matéria orgânica ser de sedimentos de mangue de origem costeira, arenoso-lodoso, turfas e argilosos, com a provável absorção de compostos de silício e argila, durante a transformação da matéria orgânica (MANGRICH, 2000 citado por SILVA, 2001).

Os valores de umidade e MO estão expressos na Tabela 01. Podemos verificar que a amostra que possui maior teor de matéria orgânica é a SED5 (ambiente de mangue). As amostras SED3 e SED4 possuem valores aproximadamente iguais. A amostra SED2 (Mangue de Boguaçu) possui baixo teor de matéria orgânica, mas o suficiente para se fazer extração de ácidos húmicos. Já a amostra SED1 é praticamente inorgânica com menos de 1% de material orgânico.

Tabela 01: Valores do teor de umidade, matéria orgânica e cinzas das amostras estudadas.

Amostra	% Umidade	CV	% MO	% Resíduo mineral fixo	CV
SED1	0.11	3.71	0.80	99,09	5.58
SED2	1.38	8.43	3.28	95,34	2.58
SED3	6.81	1.89	13.08	80,11	0.63
SED4	5.23	2.68	12.42	82,35	1.17
SED5	10.99	1.02	20.53	68,48	0.48

4.1.6) ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP-AES)

Na Tabela 02 são apresentados os resultados das análises por ICP-AES dos metais Al, Fe, Cu, Co, Mn, Zn, Pb e Cd (mg kg^{-1}) para as amostras de sedimentos. Observa-se, de modo geral, que as concentrações de metais nas amostras SED3, SED4 e SED5 são maiores que para as amostras SED1 e SED2, pois estas são predominantemente formadas por compostos de quartzo com baixos teores de metais. As concentrações dos metais podem ser melhor visualizadas nas Figuras 29 (Al e Fe) e 30 (Cu, Co, Mn, Zn, Pb e Cd).

Tabela 02. Concentrações de metais (Al, Fe, Cu, Co, Mn, Zn, Pb e Cd) para as amostras de sedimentos.

Amostras	Al	Fe	Cu	Co	Mn	Zn	Pb	Cd
					mg kg^{-1}			
SED1	580	1628	ND 0,02	ND 0,02	32	14	1,5	ND 0,005
SED2	2326	4288	ND 0,02	ND 0,02	62	44	ND 0,02	ND 0,005
SED3	8276	13784	6	8	184	48	6	ND 0,005
SED4	12478	18726	10	12	142	54	10	ND 0,005
SED5	10222	20380	4	10	110	68	6	ND 0,005

ND = não detectado em nível de

Figura 29. Concentrações de metais (Al e Fe) para as amostras de sedimentos.

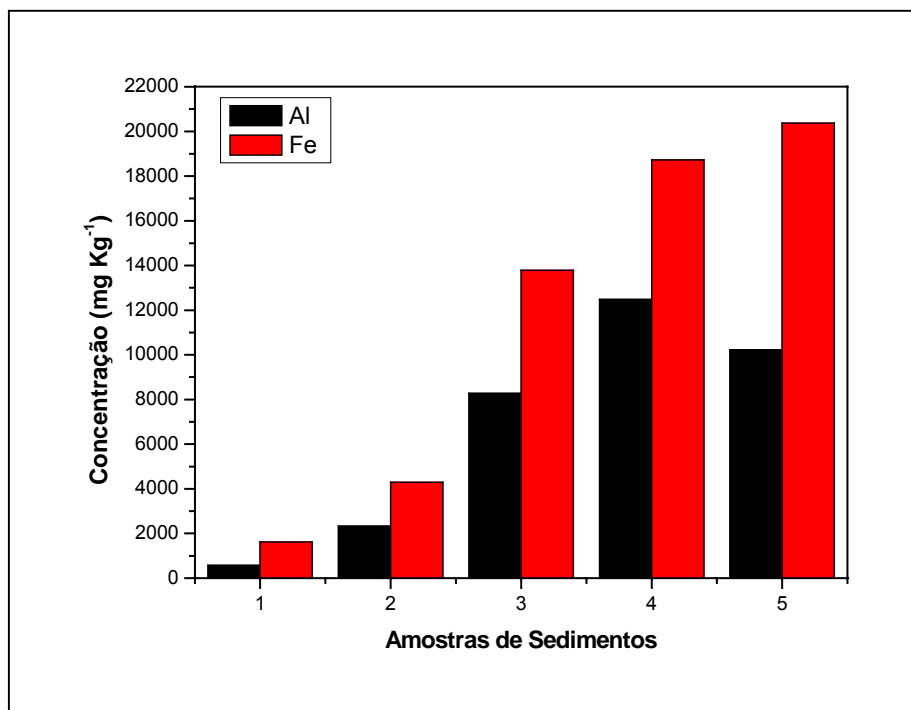
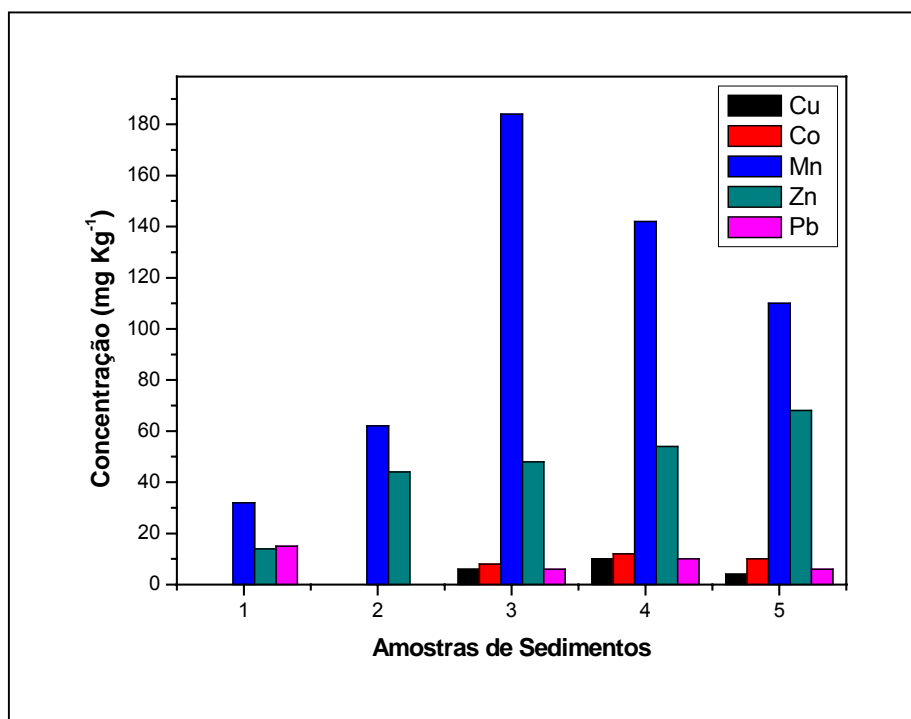


Figura 30. Concentrações de metais (Cu, Co, Mn, Zn e Pb) para as amostras de sedimentos.



Trabalho similar foi realizado por Silva (2001) na Baía de Paranaguá - PR. Os resultados encontrados foram semelhantes. Devido ao alto teor de MI nos sedimentos retirados da Baía de Paranaguá, algumas amostras também apresentaram baixas concentrações de metais.

Comparando-se os teores de metais dos sedimentos da Baía de Guaratuba com os da Baía de Todos os Santos (QUEIROZ, 1992) e do Estuário do Rio Joanes – BA (SANTOS, *et al.*, 1997), áreas com atividade industrial com grande desenvolvimento, verifica-se que em geral os teores encontrados na Baía de Guaratuba estão abaixo dos encontrados nestas regiões, indicando que Guaratuba ainda é uma região pouco poluída.

O estudo de interações de íons metálicos nos sedimentos é de grande importância para o ambiente. Essas interações influenciam a qualidade do ambiente quanto a nutrição de plantas e animais e a imobilização de íons tóxicos (MANGRICH *et al.*, 1988 citado por SILVA, 2001).

Os metais Al e Fe, comuns tanto na matéria orgânica como em estruturas de óxidos metálicos e de argilas, principalmente sob a forma de íons ácidos duros, Al^{3+} e Fe^{3+} , são os mais concentrados em relação aos demais metais em todas as amostras estudadas. Segundo o trabalho de Silva (SILVA, 2001) os metais que formam ácidos de dureza intermediária, Cu na forma de Cu^{2+} e Co na forma de íons Co^{2+} , têm suas concentrações aumentadas em direção aos sedimentos mais humificados, indicando interações mais fortes destes íons com a matéria orgânica dos sedimentos. Neste trabalho somente as amostras SED3, SED4 e SED5 apresentaram teores destes metais.

O comportamento do Mn é desprovido de interações preferenciais entre matéria orgânica e inorgânica (VULGMAN *et al.*, 1996; SILVA, 2001), apresentando maiores teores nas amostras SED3 e SED4. Resultado similar foi obtido pela espectroscopia de EPR, onde estas duas amostras mostraram um sexteto de linhas, característico de íons Mn^{2+} .

Para as amostras SED1 e SED2 que recebem maior aporte dos efluentes líquidos domésticos, a concentração de Zn decresce e o Cu não foi detectado nestes pontos. Isso pode ser explicado pela baixa concentração de material orgânico nestes ambientes. A amostra SED5, região de mangue, foi a que apresentou maior concentração de Zn. O Cd não apresentou concentração detectável. A presença de Pb, maior na amostra SED4 pode estar relacionada à descarga de rejeitos urbanos, agrícolas ou industriais.

A presença de metais pesados em amostras de sedimento pode ser devido à variedade de efeitos químicos, biológicos e físicos: podem ser introduzidos como a matéria dissolvida ou particulada, quer seja devido aos processos naturais (as flutuações do fluxo do rio, drenagem da água, depósitos provenientes do rio, lixiviados de rochas) ou à contribuição antropogênica (indústrias que descarregam resíduos nos rios ou rejeitos urbanos) (LACERDA, *et al.*, 1995).

A Tabela 03 apresenta os resultados do coeficiente de correlação linear de Pearson para concentrações de metais entre os pares de variáveis. Correlações significativas são observadas em quase todos os pares de variáveis e as maiores correlações entre os pares de metais Al-Fe, Al-Co e Al-Cu sugerindo que estes metais

são provenientes da mesma fonte (origem). A baixa correlação entre o Pb e os outros metais indica que este metal deve ser proveniente de ação antropogênica.

Tabela 03: Coeficiente de correlação linear de Pearson entre os pares de variáveis.

	Al	Fe	Cu	Co	Mn	Zn	Pb
Al	1						
Fe	0.9741	1					
Cu	0.9181	0.8104	1				
Co	0.9917	0.9728	0.9163	1			
Mn	0.7949	0.7402	0.8169	0.7959	1		
Zn	0.815	0.8767	0.5568	0.7651	0.6179	1	
Pb	-0.0559	-0.0996	0.127	0.047	-0.1919	-0.5476	1

A PCA foi aplicada aqui para investigar a relação entre as amostras de sedimento e variáveis (concentração de metais). Na análise de componentes principais empregando os dados da concentração de metais autoescalados, a primeira componente principal explica 73,7% da variância dos dados e diferencia as amostras SED1 e SED2 em relação às demais, possuem menor concentração dos metais Co, Al, Fe, Mn, Cu e Zn (Figura 31). A segunda componente principal (18,8%) diferencia a amostra SED1 da SED2 pela variável zinco e chumbo. A amostra SED1 possui maior concentração de Pb e SED2 possui maior concentração de Zn. A terceira componente principal (Figura 32) separa a amostra SED3 da SED5 principalmente pelo manganês, presente em maior quantidade na SED3.

Figura 31. Gráfico dos *loadings* e escores PC1 vs PC2 para os teores de metais

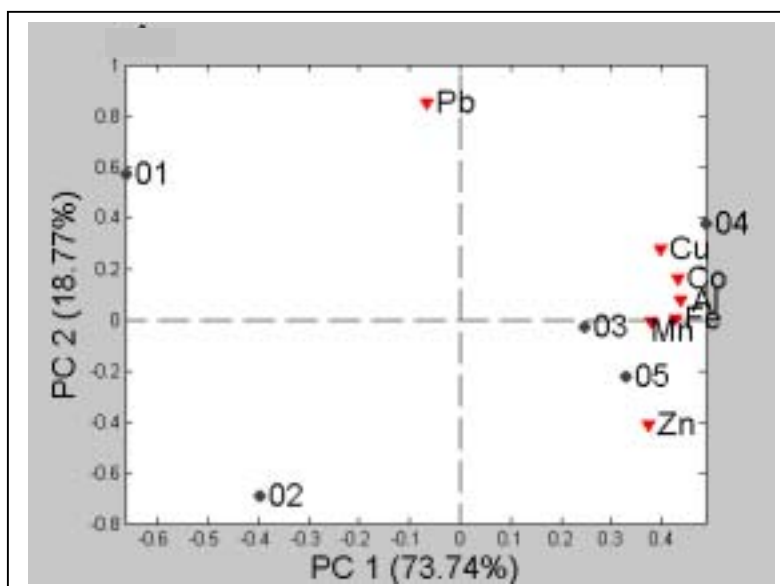
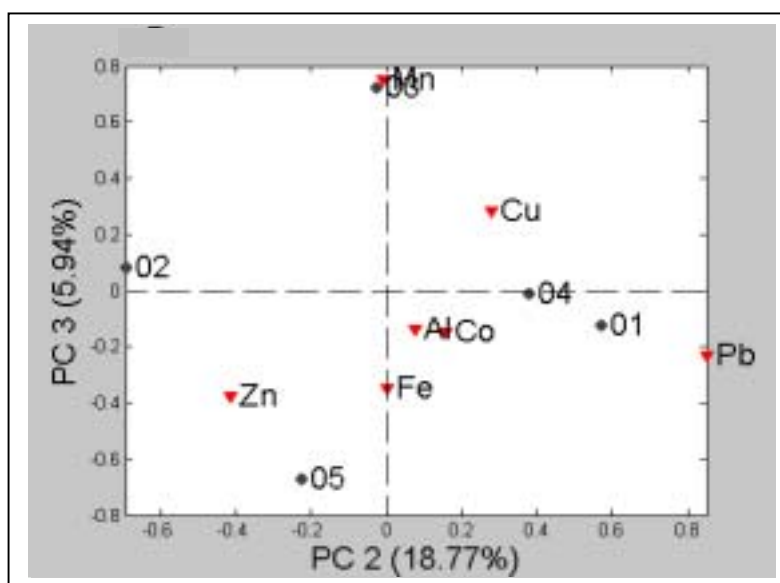


Figura 32. Gráfico dos *loadings* e escores PC2 vs PC3 para os teores de metais.



Na análise das componentes principais, verifica-se que a CP1 tem uma contribuição significativa dos metais que apresentam mais altas correlações (Al, Fe, Co) e pouco menor para (Zn, Cu, Mn) (Figuras 33 e 34). A segunda componente principal

mostra o peso bastante positivo para Pb uma pequena contribuição de Cu e negativo para Zn, evidenciando que a presença desses metais pode ser devido a diferentes causas ou devido a diferentes influências.

Figura 33. Gráfico dos *loadings* para (+) CP1 (+) CP2 e (+) CP3.

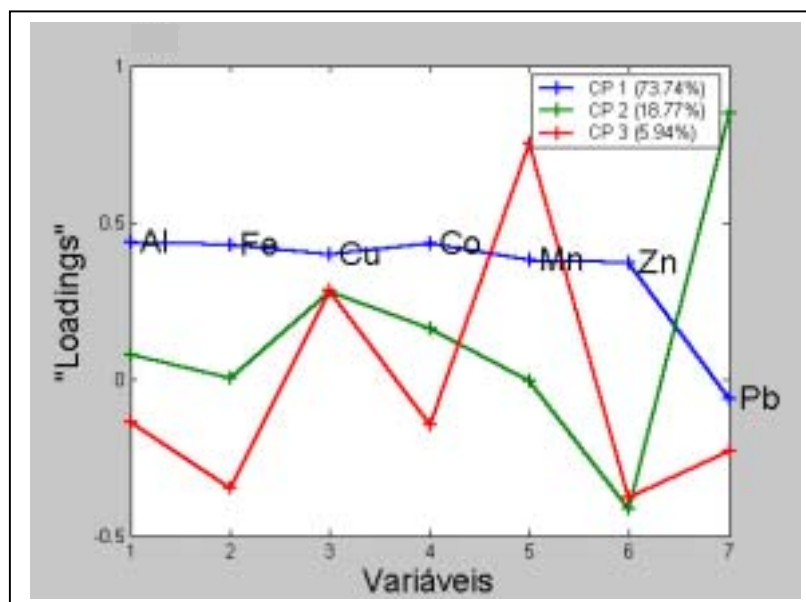
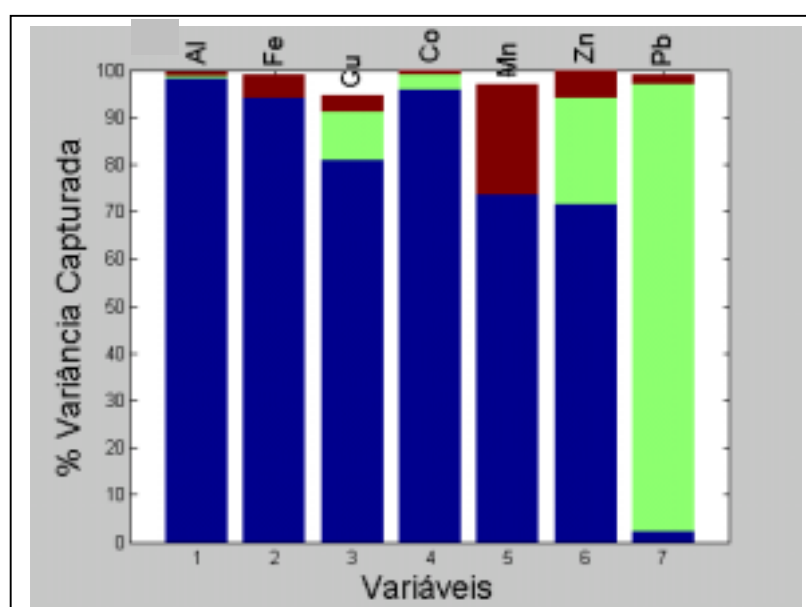


Figura 34. Gráfico da % da variância capturada vs variáveis.



Em particular a análise de componentes principais (PCA) mostra que provavelmente existe mais de uma fonte antropogênica, causas de poluição, uma relacionada com Pb e uma segunda com Zn. Os resultados mostram que a distribuição dos metais nas regiões estudadas pode ser influenciada pelos despejos urbanos, pelos efluentes dos rios e correntes marítimas. Atividade de pesca também pode ser considerada uma fonte de poluição.

Os resultados indicam a contribuição antrópica do metal pesado Pb para os sedimentos SED1 e para o SED4.

4.1.7) DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (XRD)

Os sedimentos de mangue analisados contêm picos finos e bem definidos, devido a possuírem estruturas mais cristalinas que os ácidos húmicos. Os difratogramas de raios-x são apresentados na Figura 35.

As cinco amostras coletadas não apresentaram grandes diferenças. A presença de argilominerais pode ser verificada pelas várias reflexões do mineral quartzo encontradas 4,25; 3,35; 2,45; 2,28; 2,23; 2,12, 1,98, 1,82, 1,67, 1,54 e 1,45 Å (BRINDLEY AND BROWN, 1980). Argilominerais do grupo caulinita caracterizada pelas reflexões 7,15, 3,57, 2,55, 2,49 e 2,33 Å. O pico encontrado nos quatro últimos sedimentos em 4,48 e 1,98 Å pode ser reflexão de clorita. A presença de apatita, olivina e calcita é indicada pelos picos em 2,82, 2,46 e 2,27 Å respectivamente (NAIDJA, *et al.*, 2002). Podem ser encontrados ainda minerais como: gipsita (3,35, 2,44 e 1,98 Å),

ferridrita (2,25 e 1,95 Å), ilmenita (2,55 e 1,86 Å), anortita (3,20 Å), titanita (3,23 e 2,27 Å) e manganita (3,38, 2,62, 2,41, 2,26 e 1,661 Å). Na Tabela 04 são apresentadas as reflexões e fórmulas químicas para estes minerais.

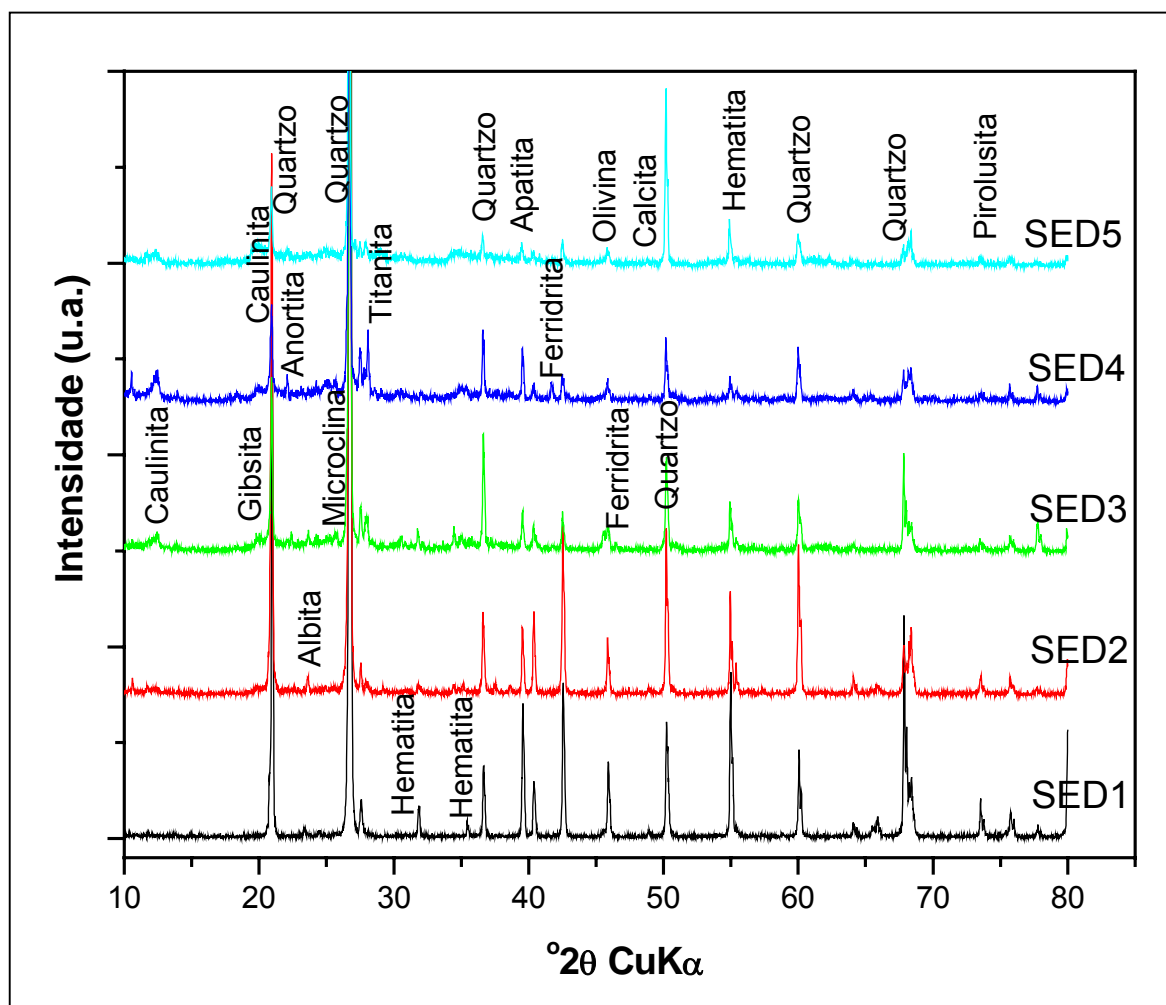
Tabela 04. Reflexões e fórmulas químicas para alguns minerais (BRINDLEY and BROWN, 1980 e NAIDJA *et al.*, 2002).

Minerais	Fórmula química	Reflexões
Goetita	$\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$	4,21, 2,69, 2,44, 2,18 e 1,72 Å
Ferreidrita	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$	2,45, 2,25 e 1,95 Å
Gipsita	$\text{Al}(\text{OH})_3$	4,34, 3,35, 3,31, 2,44, 2,37, 1,98 e 1,65 Å
Albita	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	4,02, 3,77, 3,66, 3,21 e 3,18 Å
Quartzo	SiO_2	4,25, 3,35, 2,45, 2,28, 2,23, 2,12, 1,98, 1,82, 1,67, 1,54 e 1,45 Å
Anortita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	4,03, 3,74, 3,61, 3,20 e 3,16 Å
Caulinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	7,15, 3,57, 2,55, 2,49 e 2,33 Å
Mica	$\text{NaAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	10,06, 4,48, 3,19, 2,58 e 1,98 Å
Ilmenita	FeTiO_3	2,75, 2,54, 1,867, 1,726 e 1,507 Å
Clorita	Mg-Fe-Al-Si-Al-O-OH	7,09 e 1,54 Å
Titanita	CaTiSiO_5	3,23, 2,99, 2,60, 2,27 e 2,06 Å
Pirolusita	Mn^{4+}O_2	3,11, 2,40, 2,11, 1,623 e 1,303 Å
Microclina	KAlSi_3O_8	4,21, 3,83, 3,48, 3,37, 3,29 e 3,25 Å
Biotita	$\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$	3,37, 2,66, 2,54 e 2,18 Å
Manganita	$\text{Mn}^{3+}\text{O}(\text{OH})$	3,38, 2,62, 2,41, 2,26 e 1,661 Å

Devido a grande quantidade de quartzo encontrada nas amostras de sedimento a atribuição dos minerais foi dificultada pela sobreposição de picos.

Pode-se observar a presença de caulinita nas amostras SED3, SED4 e SED5 com absorção em 2θ de 12° . Os minerais titanita e anortita foram encontradas nas 3 últimas amostras.

Figura 35. Difratogramas das amostras de sedimentos.

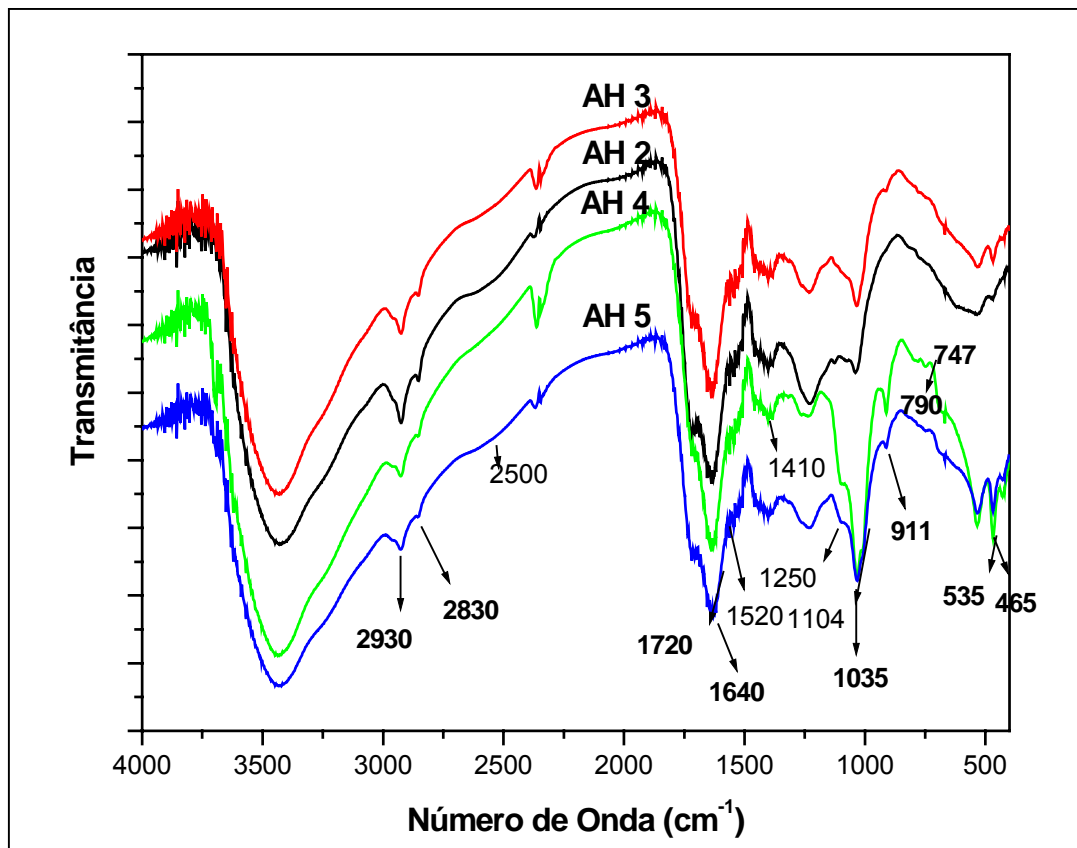


4.2) ÁCIDOS HÚMICOS

4.2.1) ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER POR TRANSMITÂNCIA

A Figura 36 mostra os espectros na região do infravermelho médio obtidos por transmitância para os ácidos húmicos. Não se obteve ácido húmico da amostra SED1, devido ao caráter estritamente mineral da mesma. Não foi realizado o tratamento com solução de HF/HCl no processo de extração para se poder verificar a interação dos constituintes minerais com fração orgânica nos AH, porém não foram observadas as bandas de O-H de minerais (argilas), somente banda larga de OH (fenol, H₂O e NH). As vibrações de deformação de materiais inorgânicos também estão presentes abaixo de 1100 cm⁻¹ relacionando-se com os grupos Si-O-Al e Si-O-Fe, Al-OH (caulinita), Si-O e Al-O que não foram encontradas nos espectros das amostras AH2 e AH3. Em todas as amostras são vistas absorções em 2500 cm⁻¹ (sobreton de 1250 cm⁻¹), 1720 e 1250 cm⁻¹ atribuídas a grupos COOH.

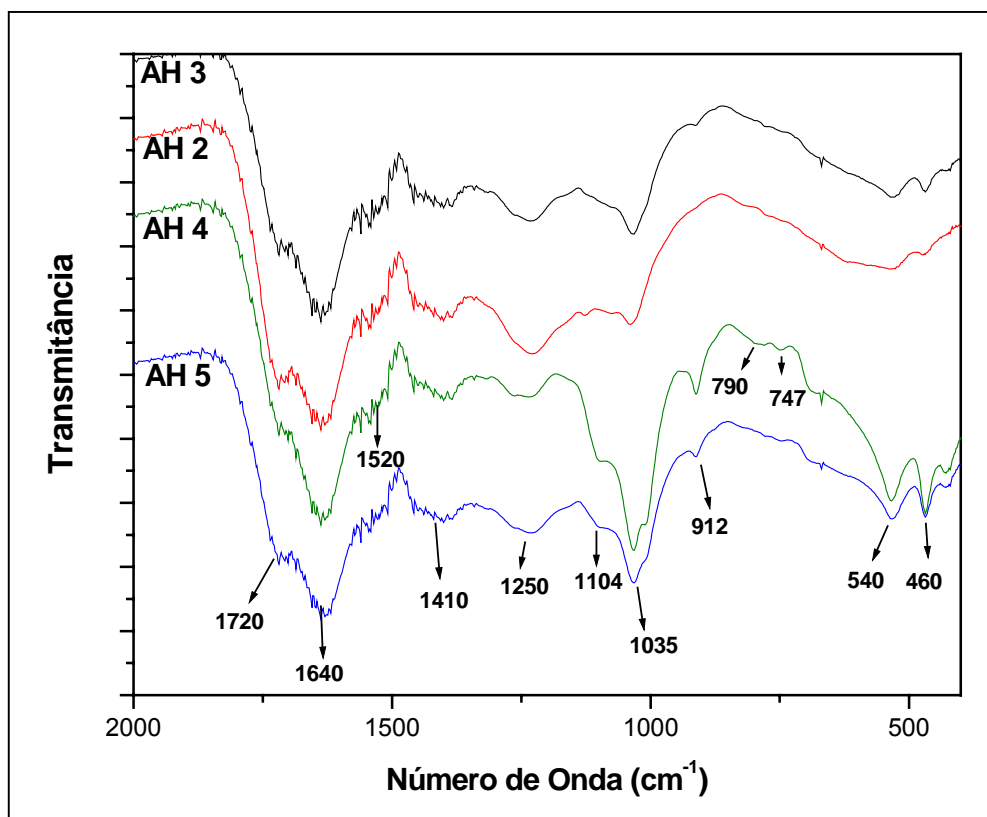
Figura 36. Espectros médios de FTIR na região do infravermelho médio para os ácidos húmicos.



Na região de 2930 cm^{-1} a 2830 cm^{-1} são observados estiramentos anti-simétrico e simétrico, respectivamente, de CH alifáticos nos quatro espectros, sendo relativamente mais intensos para amostra AH2. Entre a região de 1720-1200 cm^{-1} são observadas bandas características de componentes orgânicos de ácidos húmicos. As bandas entre 1720-1700 cm^{-1} são atribuídas a vibrações (O-C=O) de ésteres ou (C=O) de cetonas (NAIDJA *et al.*, 2002), entre 1640-1620 cm^{-1} têm-se vibrações de (C=O) de grupo amida primária, C=C de anel aromático, deformação axial de C=C, C=N, absorção anti-simétrica de C=O de COO^- e deformação angular de H_2O (NIEMEYER, 1992; BAES & BLOOM, 1989; CELI, 1996 e GUIMARÃES, 1997). Entre 1560 e 1510 cm^{-1} observa-se absorções atribuídas a C=C de anéis aromáticos; em 1400 cm^{-1} ao

(C=O) de COO^- . Na região de 1250 cm^{-1} podem ser observadas bandas associadas com C-O de COOH , também se pode observar que esta banda é mais intensa que banda em 1035 cm^{-1} para a amostra AH2, relação inversa é observado para as outras amostras. Podendo indicar que esta amostra possui menor concentração de caulinita em comparação com as demais. Na região de minerais são apresentadas várias bandas características de caulinita como em 1035 cm^{-1} , 535 cm^{-1} e 465 cm^{-1} além das bandas em 790 cm^{-1} e 747 cm^{-1} encontradas nas duas últimas amostras (RUSSEL *et al.*, 1994). A Figura 37 traz um recorte do espectro de FTIR para os ácidos húmicos na região de $2000 - 200\text{ cm}^{-1}$.

Figura 37. Espectros médios de FTIR na região do infravermelho médio para os ácidos húmicos na região de $2000 - 200\text{ cm}^{-1}$.



4.2.2) ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA-VISÍVEL POR REFLECTÂNCIA DIFUSA (DRUV-VIS)

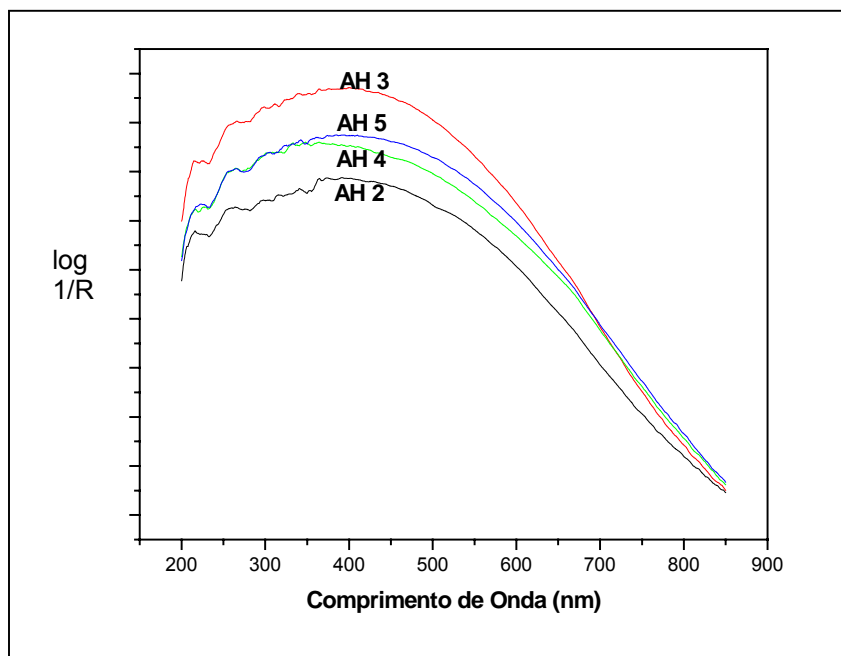
A técnica de espectroscopia UV-Vis é utilizada para medidas das chamadas razões E_4/E_6 e A_2/A_4 , quando se analisa AH em solução. Neste trabalho foram analisadas as razões utilizando as medidas por reflectância difusa em $\log 1/R$ do material no estado sólido.

A razão E_4/E_6 (razão entre as absorbâncias em 465 e 665 nm), tem sido um bom método para avaliar o grau de humificação da MO do ambiente. Uma baixa razão está diretamente relacionada com o aumento da massa molecular e condensação de grupos aromáticos e inversamente relacionados com as quantidades de grupos alifáticos.

A razão A_2/A_4 (razão entre a absorbância em 270 e 407 nm), pode distinguir a origem da MO do ambiente, se de plantas terrestres ou marinhas. A baixa razão A_2/A_4 está relacionada com a maior participação de MO de origem marinha pela maior participação de porfirinas metaladas nestes materiais (absorção em 407 nm). A maior razão A_2/A_4 implica maior participação de plantas terrestres com altos níveis de estruturas de ligninas (absorção em 207 nm).

Na Figura 38 são apresentados os espectros médios de UV-Vis por reflectância difusa para as amostras de ácidos húmicos.

Figura 38. Espectros médios de DRUV-Vis para os ácidos húmicos.



Pela razão E_4/E_6 (Tabela 05) obteve-se a seguinte ordem dos pontos: AH3>AH2>AH5>AH4, indicando que há uma maior quantidade de grupos alifáticos nas amostras AH3 e AH2. Para razão A_2/A_4 os resultados obtidos foram muito semelhantes para todas as amostras, e baixos, próprios de amostras de ambiente aquático. Olendzki obteve resultados semelhantes utilizando a técnica por reflectância para análise em solos irrigados (OLENDZKI, 2006).

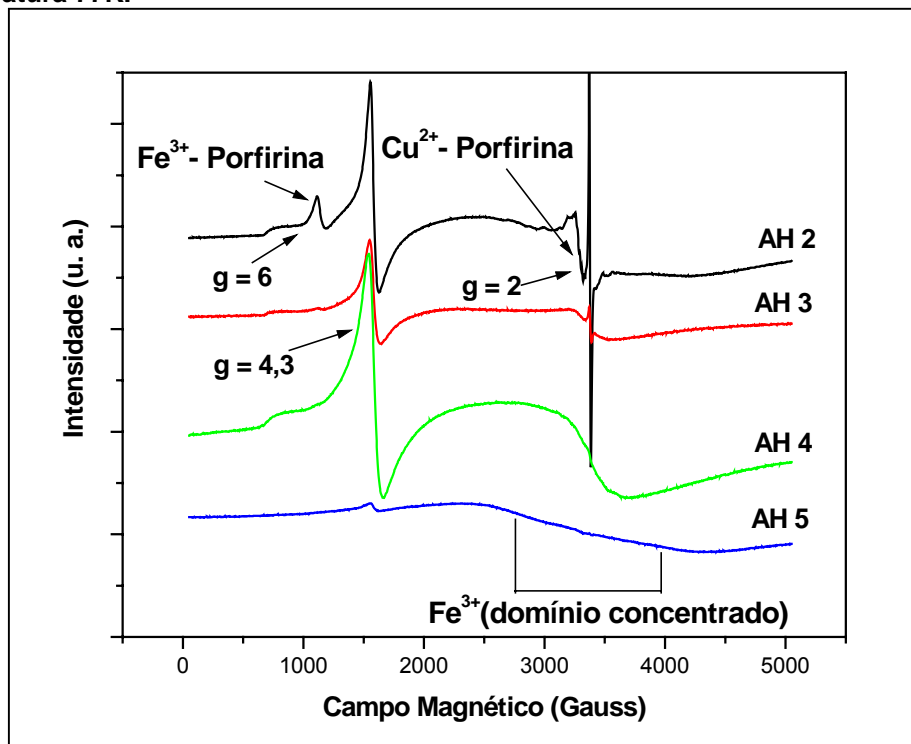
Tabela 05. Razões E_4/E_6 e A_2/A_4 das amostras de ácidos húmicos.

Pontos de coleta	Razão E_4/E_6	Razão A_2/A_4
AH2	1,57	0,92
AH3	1,62	0,93
AH4	1,48	0,95
AH5	1,51	0,92

4.2.3) ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (EPR)

O espectro de EPR do ácido húmico da amostra AH2 (Fig. 39) apresenta na região do RLO 9 linhas com $g \sim 2$, sinal de Cu^{2+} ligado a quatro átomos de N, típico de Cu^{2+} em estruturas do tipo porfirina. As estruturas de porfirina em ácidos húmicos de solos são resultantes da ação antropogênica e/ou do decaimento de clorofila de plantas. São formados durante o processo de decomposição e humificação da MO (LOMBARDI, 2005). A amostra AH2 também apresenta linha atribuída a Fe^{3+} em estruturas porfirínicas ($g \sim 6,0$). No caso do AH2 estas estruturas de Fe^{3+} -porfirina e Cu^{2+} -porfirina devem ser consequência do aporte dos esgotos domésticos da cidade de Guaratuba. Todas as amostras apresentaram linha em $g = 4,3$, referente a íons Fe^{3+} em domínios diluídos. As amostras AH4 e AH5 apresentam linha larga entre 2500 e 4000 G referente à absorção de aglomerados de íons Fe^{3+} (domínios concentrados de Fe^{3+}). A amostra AH5 apresenta seu teor de Fe^{3+} quase que somente em domínios concentrados.

Figura 39. Espectros de EPR para os ácidos húmicos extraídos na faixa de campo de 5000G e temperatura 77K.



A Figura 40 mostra o recorte do espectro de EPR (3200 – 3500 G) para a amostra AH2, evidenciando 9 linhas, sinal característico de Cu^{2+} ligado a quatro átomos de N, típico de Cu^{2+} em estruturas do tipo porfirina. A Figura 41 traz um exemplo de uma estrutura de complexo do tipo metal-porfirina (GARAY, 2004).

Figura 40. Espectro de EPR da amostra AH2 na região de 3200 – 3500 G mostrando a estrutura super-hiperfina da interação dos íons Cu^{2+} com 4 átomos de N, possivelmente de porfirinas.

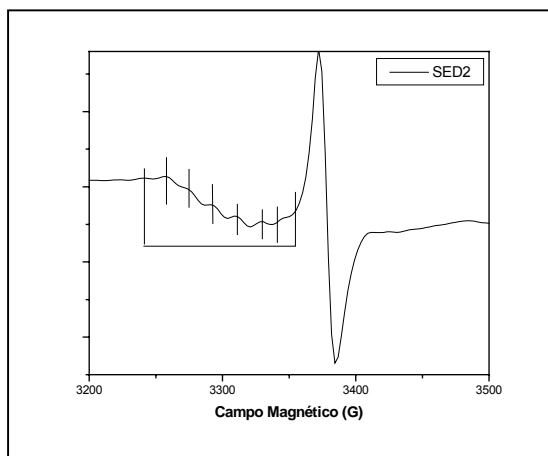
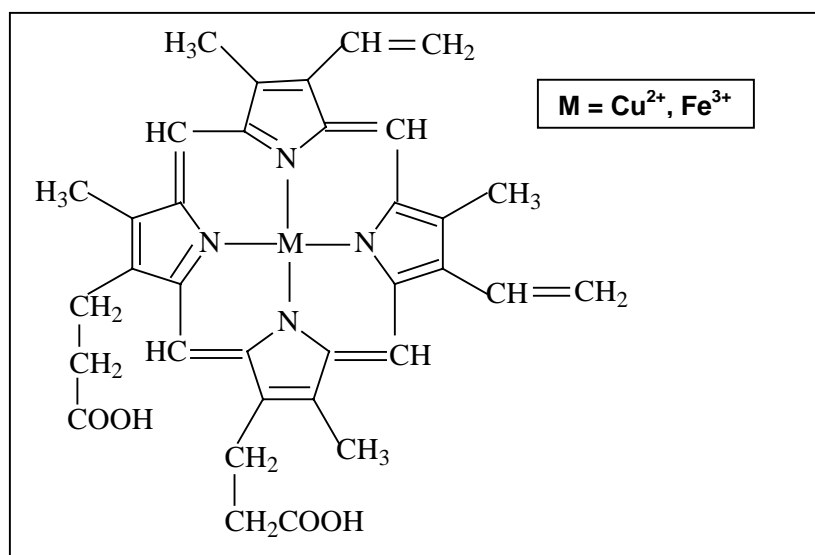


Figura 41. Estrutura de uma porfirina metálica adaptada de Garay, 2004.



4.2.4) ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP-AES)

Na Tabela 06 são apresentados os resultados das análises por ICP-AES dos metais Al, Fe, Cu, Co, Mn, Zn, Pb e Cd ($mg\ kg^{-1}$) para as amostras de ácidos húmicos. Observa-se, de modo geral, que as concentrações dos metais cobre e zinco são semelhantes nos quatro ácidos húmicos estudados. Não foram detectados os metais Pb e Cd nas amostras. Nas amostras AH2 e AH5 foi detectado o metal cobalto. Estes dois ácidos húmicos foram extraídos de sedimentos retirados de áreas de mangue, podendo indicar que este ecossistema pode estar retendo este metal. O metal manganês foi encontrado nas quatro amostras, sendo na amostra AH4 com maior concentração. Os metais alumínio e ferro foram encontrados em maiores concentrações

comparados aos demais metais estudados devido aos AH terem sido extraídos de sedimentos com grande caráter mineral. A correlação encontrada para estes dois metais nos sedimentos não foi a mesma para os ácidos húmicos, como pode ser observado pela Figura 42. Nos sedimentos as concentrações iam aumentando à medida que se “caminhava” pela baía. Nos ácidos húmicos esta correlação não existe. A amostra AH2, considerada a amostra de ambiente mais poluído, dentre os aqui estudados, apresenta as segundas maiores concentrações de Al, Fe e Mn. Na amostra AH4 foram encontrados os maiores teores dos metais Al, Fe, Mn. Os teores de Zn e Cu foram os mesmos encontrados para a amostra AH2. As concentrações dos metais podem ser melhor visualizadas nas Figuras 42 (Al e Fe) e 43 (Cu, Co, Mn, Zn, Pb e Cd).

Tabela 06. Concentrações de metais (Al, Fe, Cu, Co, Mn, Zn, Pb e Cd) para as amostras de ácidos húmicos.

Amostras	Al	Fe	Cu	Co	Mn	Zn	Pb	Cd
				mg Kg ⁻¹				
AH2	4930	22200	70	80	35	100	ND 0,05	ND 0,005
AH3	1970	10910	80	ND 0,02	20	90	ND 0,05	ND 0,005
AH4	9500	45330	70	ND 0,02	79	100	ND 0,05	ND 0,005
AH5	2590	10200	80	140	13	88	ND 0,05	ND 0,005

ND = não detectado em nível de

Em geral houve um aumento na concentração dos metais (dos sedimentos para os ácidos húmicos), devido a extração dos AH atuar como uma superconcentração nas amostras.

Figura 42. Concentrações de metais (Al e Fe) para as amostras de ácidos húmicos.

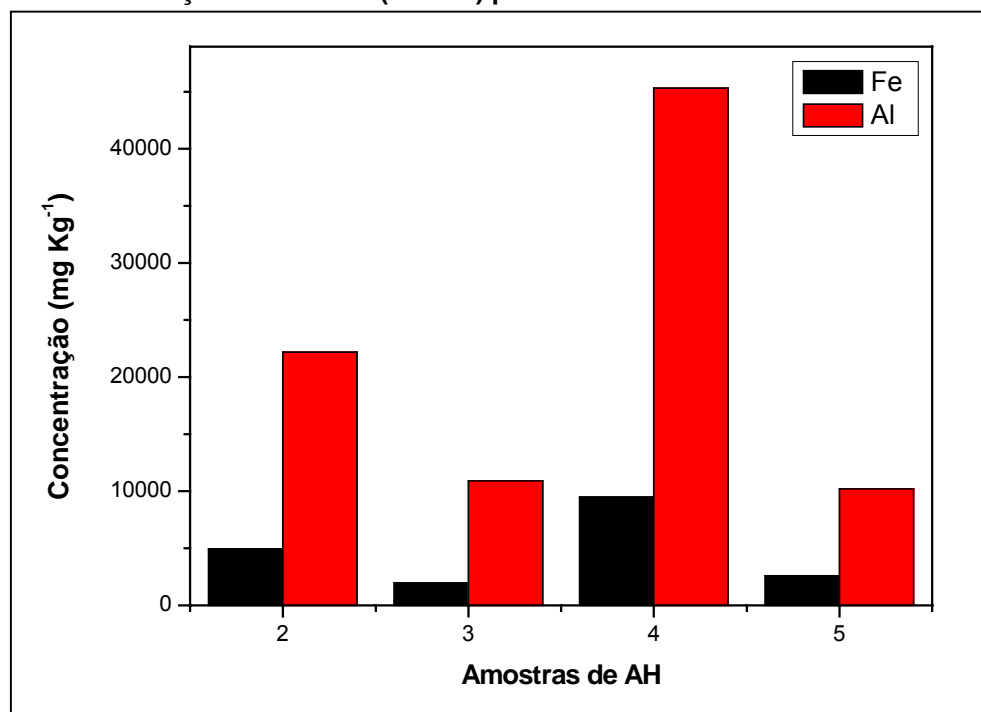
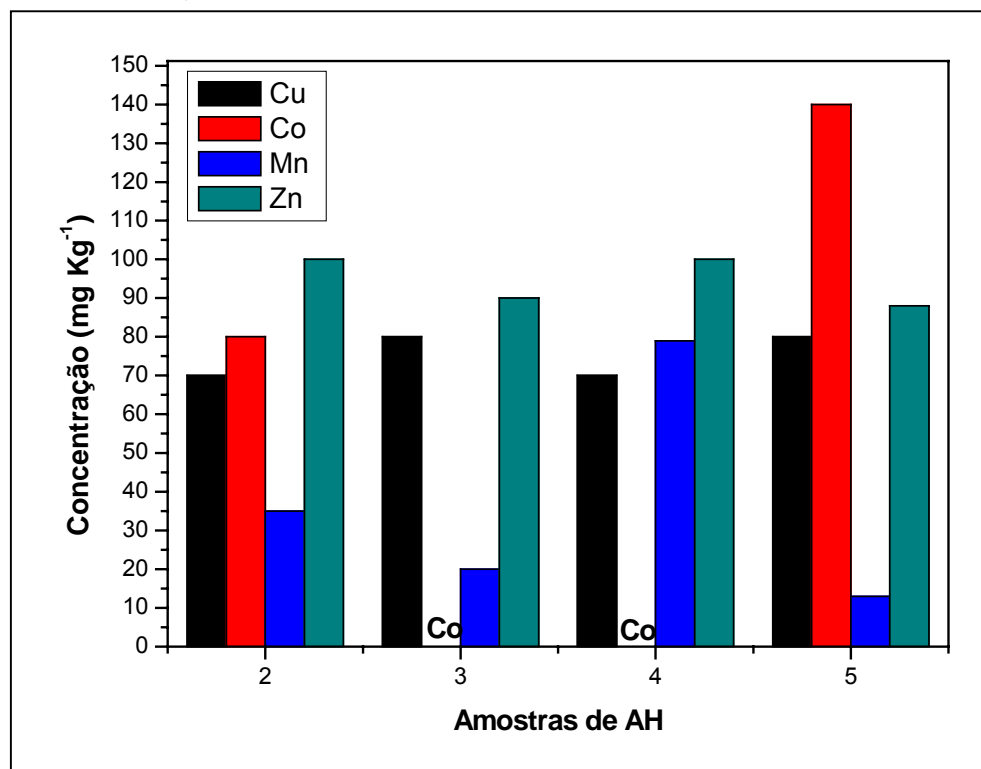


Figura 43. Concentrações de metais (Cu, Co, Mn, Zn e Pb) para as amostras de ácidos húmicos.



4.2.5) DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (XRD)

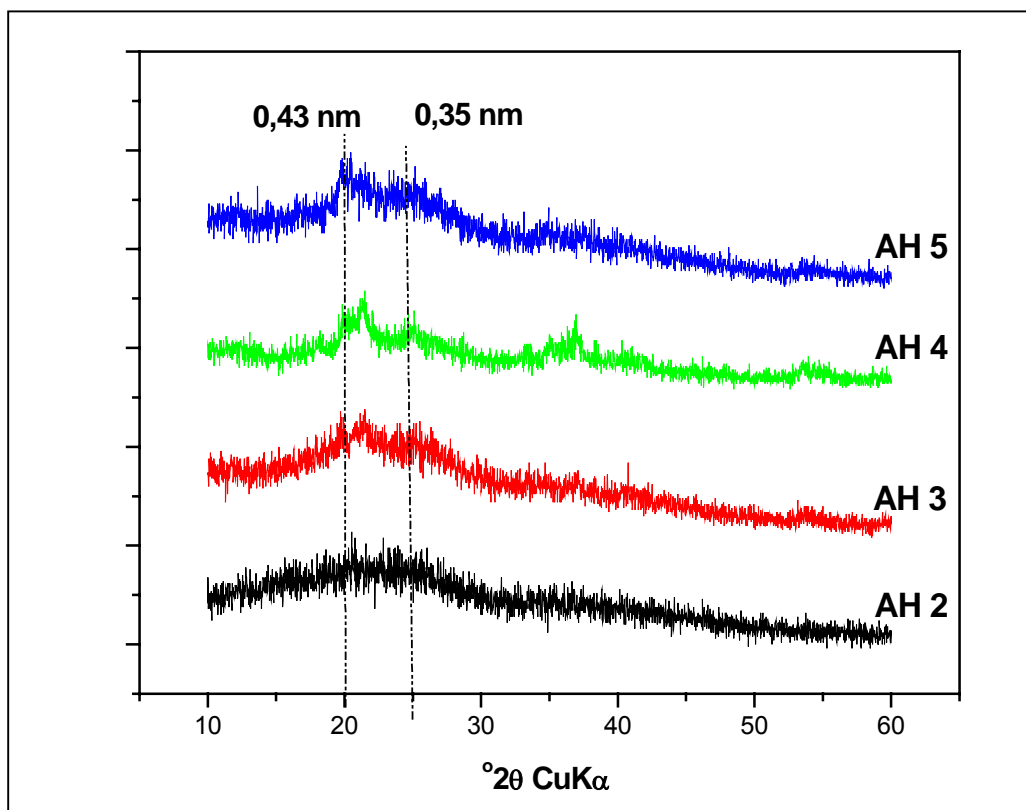
A Figura 44 traz os difratogramas de raios-X dos ácidos húmicos. Diferentes dos sedimentos o difratograma de AH é constituído de bandas largas sem definições de picos, devido à característica amorfa da matéria orgânica. Picos largos entre 10-30° de 2 θ são característicos em AH. A técnica de difração de raios-X tem sido usada na identificação de minerais, na elucidação de suas estruturas. Tentativas também têm sido feitas em usar essa técnica para estudar a estrutura química orgânica de AH (STEVENSON, 1994), principalmente na diferenciação de compostos alifáticos e aromáticos de substâncias húmicas. Aromaticidade é um importante indicador da origem, estabilidade e reatividade química em materiais húmicos de solo e sedimentos. Varias técnicas têm sido utilizadas para estes estudos e atualmente tem sido empregado com maior freqüência à técnica de difração de raios - x (NAIDJA *et al.*, 2002; OLENDZKI, 2006).

O pico em 0,35 nm é freqüentemente relacionado com o pico grafítico (002) e é atribuído a carbonos empacotados de forma condensada em núcleos de AH. Estes carbonos condensados são de estruturas aromáticas. Já, o pico em 0,43 nm é atribuído primariamente ao carbono em cadeias laterais alifáticas, que estão empacotados de forma menos condensada (SCHNITZER *et al.*, 1991).

O deslocamento progressivo do pico em 0,43 nm para 0,35 nm indica um adicional desenvolvimento de estruturas aromáticas condensadas (SCHNITZER *et al.*, 1991). Indicando que as amostras AH4 e AH5 são mais aromáticas e AH2 e AH3 mais alifáticas. Como podemos observar na Figura 44 a intensidade do pico em 0,43 nm é

mais intensa que a do pico em 0,35 nm para as amostras AH4 e AH5 indicando que estas são mais aromáticas, enquanto que para as outras duas amostras estas intensidades não diferem muito.

Figura 44. Difratogramas das amostras de ácidos húmicos.



5) CONCLUSÃO

Os espectros de DRIFT para os sedimentos mostraram grande quantidade de minerais, principalmente quartzo, caulinita e gipsita. A amostra SED1, coletada na entrada da Baía de Guaratuba possui caráter mais mineral que as demais, fato que impossibilitou a extração de ácidos húmicos desta amostra. Absorções na região de 2900 cm^{-1} foram encontradas nos quatro últimos pontos de coleta mais evidente na amostra SED2. Os sedimentos dos pontos III e V apresentaram os mais altos teores de matéria orgânica evidenciado pela banda na região de 1600 cm^{-1} e confirmados pela análise gravimétrica.

A partir da espectroscopia DRUV-Vis a razão E_4/E_6 mostrou que as amostras coletadas nos pontos II e III possuem maior quantidade de grupos alifáticos. As baixas razões A_2/A_4 indicaram maior participação de plantas aquáticas nos ambientes estudados.

A espectroscopia de EPR mostrou que a diminuição do grau de poluição do ambiente aumenta o teor de íons Fe^{3+} em domínios concentrados, como visto na amostra SED5 comparada com a amostra SED4. As amostras SED3 e SED4 apresentaram sexteto de linhas característico de compostos de Mn^{2+} . Para os ácidos húmicos observaram-se sinais de porfirinas de Cu^{2+} e Fe^{3+} na amostra AH2 indicando alteração antrópica neste ambiente. Na amostra AH5 a quantidade de Fe^{3+} é quase que somente em domínios concentrados.

A quantidade de metais encontrada nos sedimentos é maior nas três últimas amostras devido ao caráter mais orgânico das mesmas. E indica contribuição antrópica

para o metal Pb. O teor de manganês é maior nas amostras SED3 e SED4, resultado já previsto por EPR. Nos ácidos húmicos a amostra AH2, considerada a amostra mais poluída apresenta as segundas maiores concentrações de Al, Fe e Mn. Sendo na amostra AH4 os maiores valores.

Não houve grandes modificações nos difratogramas dos sedimentos. Observou-se grande quantidade de minerais principalmente, quartzo, gipsita e caulinita. Além de apatita, olivina, calcita e hematita. Confirmando o resultado de DRUV-Vis, para os AH verifica-se que as amostras AH4 e AH5 são mais aromáticas e AH2 e AH3 mais alifáticas.

Verificou-se que há contribuição antropogênica nos ambientes estudados devido às concentrações encontradas de Zn e Pb, metais geralmente encontrados em rejeitos industriais e domésticos e devido as estruturas de porfirinas metálicas na amostra AH2, possivelmente mais contaminada com os despejos da cidade de Guaratuba. O ponto de coleta IV apresentou altas concentrações de metais comparados com os demais e se encontra num ambiente mais reduzido, indicado pela espectroscopia de EPR.

Pode-se indicar que dentre os cinco pontos de estudos os ambientes I, II, IV, sofreram alguma alteração no seu grau de poluição e que a amostra V é a mais conservada dentre as estudadas.

6) REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBT-BRAUN, G. Spectroscopic characterization of humic substances in the ultraviolet and visible region and by infrared spectroscopy. In: MATTHESS, G. et al. (Ed.) ***Progress in hidro geochemistry***. Berlin: Springer-Verlag, p. 29-32, 1992.

ALLOWAY, B. J. **Heavy Metals in Soils**. Glosgow, UK. Blackie Academic & Professional, 1990.

ALLOWAY, B. J. **Heavy Metals in Soils**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1993.

ANDRIGUETTO, J. M. F.; **Sistemas técnicas de pesca e suas dinâmicas de transformação no litoral do Paraná, Brasil**. Curitiba – PR. Tese de Doutorado. Curso de Pós Graduação em Meio Ambiente e Desenvolvimento, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná. 1999.

ATKINS, P. W., **Físico Química**. 6º edição vol. 2 LTC. Rio de Janeiro, 1999.

BARTOLOMEO, A. De.; POLETTI, L.; SANCHINI, B. S.; MOROZZI, G.; Relationship Among Paramaters of Lake Polluted Sedimens Evaluated by Multivariate Statistical Analysis. ***Chemosphere***, 55, 1323-1329, 2004.

BLANCO, M.; COELLO, J.; ITURRIGA, H.; MASPOCH, S.; BERTRÁN, E.; Simultaneous Determination of Rubber Additives by FI-IR Spectrophotometry with Multivariate Calibration, ***Applied Spectroscopy***, 49, 747-753,1995.

BRANDINI, F. P.; LOPES, R.M.; GUTSEIT, K.S.; SPACH, H.L.; SASSI, R.; Planctonologia na Plataforma Conrasil: diagnose e revisão bibliográfica. Brasília: **FEMAR**. 1997.

BRINDLEY, G. W. and BROWN, G., Crystal Structures Of Clay Minerals And Their X-Ray Identification., **Mineralogical Society**, 1980.

BUDZIAK, C. R.; **Grupos Ácidos e Capacidade de Oxidação de Ácidos Húmicos como Método de Avaliação de Processos de Compostagem**. Curitiba – PR. Dissertação de Mestrado, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná. 2002.

CALACE, N., CAPOLEI, M. LUCCHESI, M., PETRONIO, B. M.; The Structural Composition of Humic Compounds as Indicator of Organic Carbon Sources. ***Talanta*** 49, 277 – 284, 1999.

CELI, L.; SCHNITZER, M.; NÈGRE, M.; Analysis of Carboxil Groups in Soil Humic Acids by Wet Chemical Method, Fourier-Transform Infrared Spectrophotometry, and Solution-State Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance. A comparative Study, ***Soil Sci.***, 162, 189-197, 1997.

CHAPMAN, P. M. et al. Evaluation of bioaccumulation factors in regulating metals. **Environ. Sci. Technol.**, 30, 448-52, 1996.

CHAVES, P.T.C.; CORRÊA, F.M.C.; Composição Ictiofaunística da Área de manguezal da Baía de Guaratuba, Paraná, Brasil. **Revta. Bras. Zool.** 15 (1), 195-202, 1998.

CLOERN, J.E.; The relative importance of light and nutrient limitation of phytoplankton growth: a simple index of coastal ecosystem sensitivity to nutrient enrichment. **Aquatic Ecology**, [S.l.] 33, n.1, 3-15, 1999.

SHERMAN, D. M. and WAITE, T. D., Electronic spectra of Fe^{3+} oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV. **American Mineralogist**, 70, 1262-1269, 1985.

DRAGO, R. S.; **Physical Methods for Chemistry**. 2 th. Edition. Orlando. Saunders. 1992.

FOOKEN, U., LIEBEZEIT, G., Distinction of marine and terrestrial origin of humic acids in North Sea surface sediments by absorption spectroscopy. **Marine Geology**, 164, 173-181, 2000.

FUKUE, M., NAKAMURA, T., KATO, Y., YAMASAKI, S.; Degree of Pollution for Marine Sediments. **Engineering Geology**, 53, 131 - 137, 1999.

GARAY, A.M.L. **Síntesis y caracterización espectroscópica y eletroquímica de complejos dimericos de renio (I) del tipo $[\text{LRe}(\text{CO})_3\text{LPre}(\text{CO})_3\text{L}]$; (L=DPQ y LP=4,4'-bpy)**, Temuco, 2004. p. 5, Trabajo de Título, Facultad de Ciencias, Universidad Católica de Temuco.

GUIMARÃES, E. **Caracterização química, espectroscópica e por análise térmica de ácidos húmicos e vermicompostos obtidos de esterco de diferentes animais**. Curitiba, PR. Dissertação de Mestrado, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná. 1997.

HART, B. Trace metal complexing capacity of natural waters: a review. **Environ. Technol. Lett.**, 2, 95 - 110, 1981.

HOLT, M. S. Sources of chemical contaminants and routes into the freshwater environment. **Food Chem. Toxicol.**, 38, 21-7, 2000.

JARDIM, W. F. Contaminação por mercúrio: fatos e fantasias. **Ciência Hoje**, 7, 78 - 79, 1988.

JESUS, H. C.; COSTA, E. A.; MENDONÇA, A. S. F.; ZANDONADE, E. Distribuição de Metais Pesados em Sedimentos do Sistema Estuarino da Ilha de Vitória – ES. **Quím. Nova**, 27 (3), 378-386, 2004.

JEZIERSKI, A.; CZECHOWSKI, F.; JERZYKIEWICZ, M.; GOLONKA, I.; DROZD, J.; BYLINSKA, E.; CHEN, Y.; SEAWARD, M. R. D. Quantitative EPR Study on Free Radicals in the Natural Polyphenols Interacting with Metal Ions and other Environmental Pollutants. **Spectrochim. Acta Part A**, 58, 1293-1300, 2002.

KEHRIG, H. A., PINTO, F. N., MOREIRA, I., MALM, O.; Heavy Metals and Methylmercury in a Tropical Coastal Estuary and a Mangrove in Brazil. **Organic Geochemistry**, 34, 661 - 669, 2003.

LACERDA, L. D., SANTOS, N. P.; Mangroves and the Development of the Chemical Industry in Brazil. **ISME/GLOMIS Electronic Journal**. Vol 4, nº 2 – 2004.

LACERDA, L. D., MOSCATELLI, M. M., Use of Mangrove in Landfill Management. **GLOMIS Electronic Journal**. Vol 1, nº 1 – 2000.

LACERDA, L. D., SOLOMONS, W. Mercury from gold and silver mining: a chemical time bond? **Berlin: Springer**, 1998.

LACERDA, L. D. Contaminação por mercúrio no Brasil: fontes industriais versus garimpo de ouro. **Quim. Nova.**, 20, 196-199, 1997.

LACERDA, L. D., ITEKKOT, V., PATCHINEELAM, S. R.; Biogeochemistry of Mangrove Soil Organic Matter: A Comparison Between Rhizophora and Avicennia Soils in South-Eastern Brazil. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, 40, 713-720, 1995.

LAIRD, D.A., MARTENS, D.A.; KINGERY, W.L. Nature of clay-humic complexes in an agricultural soil : I. Chemical, biochemical, and spectroscopic analyses. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 65, 1413-1418, 2001.

LAPOINTE, B. E.; CLARK, M. W.; Nutrient input from the watershed and coastal eutrophication in the Florida Keys. **Estuaries, Lawrence**, 465-476, 1992.

LARA R., CERUTTI, S., SALONIA, J. A., OLSINA, R. A., MARTINEZ, L. D.; Trace Element Determination of Argentine Wines Using ETAAS and USN-ICP-OES. **Food and Chemical Toxicology**, 43, 293-297, 2005.

LOMBARDI, K. C.; **Nova Estratégia no Estudo das Interações de Estruturas Orgânicas com Componentes Inorgânicos do Solo com Vistas à Degradação de Agrotóxicos e ao Seqüestro de Carbono, e a Contribuição de Macrofungos na Formação de Matéria Orgânica de Solos**. Curitiba - PR. Tese de Doutorado. Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, 2005.

LOVLEY, D. R., COASTES, J., BLUNT-HARRIS, E. L., PHILLIPS, E. J. P., WOODWARD, J. C.; Humic Substances as Electron Acceptors for Microbial Respiration. **Nature**, 382, 445-448, 1996.

LUCAS, L.V.; KOSEFF, F.R.; CLOERN, J.E.; MONISMITH, S.G.; THOMPSON, J.K.; Processes Governing phytoplankton blooms in estuaries. I: the local production-loss balance. **Mar. Ecol. Prog. Ser.**, Amelinghausen, 197, 1-15, 1999.

MacFARLANE, G. R., PULKOWNIK, A., BURCHETT, M. D.; Accumulation and Distribution of Heavy Metals in the Grey Mangrove, *Avicennia Marina* (Forsk.) Vierh.: Biological Indication Potencial. **Environ. Pollution**, 123, 139 - 151, 2003.

MACHADO, W., MOSCATELLI, M., REZENDE, L. G., LACERDA, L. D.; Mercury, Zinc, and Copper accumulation in Mangrove Sediments Surrounding a Large Landfill in Southeast Brazil. **Environ. Pollution**, 120, 455 - 461, 2002.

MACHADO, W., SILVA-FILHO, E. V., OLIVEIRA, R. R., LACERDA, L. D.; Trace Metal Retention in Mangrove Ecosystems in Guanabara Bay, SE Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, 44, 1277-1280, 2002.

MACKENZIE, M. W.; **Advances in Applied Fourier Transform Infrared Spectroscopy**, Chichester, John Wiley & Sons, 1998.

MAGALHÃES C. M., BORDALO A A., WIEBE W. J.; Temporal and spatial patterns of intertidal sediment-water nutrient and oxygen fluxes in the Douro River estuary, Portugal. **Mar. Ecol. Prog. Ser.**, 233, 55 - 71, 2002.

MAIA, C. M. B. F; MANGRICH, A S; SIMONELLI, F., Spectroscopic Characterization of Organic and Organic-Inorganic Interactions in Paper Mill Sludge, **Acta Hydrochimica et Hydrobiologica**, 28 (7), 372-377, 2001.

MANN, K.; **Ecology of Coastal Waters: a System Approach**. University of California: Press. Verkeley, CA. 1982.

MARTÍN-NETO, L; VIEIRA, M.; SPOSITO, G. Mechanism of Atrazine Sorption by Humic Acid: A Spectroscopic Study. **Environ. Sci. Technol.**, 28, 1867-1873, 1994.

MENDIL, D., ULUOZLU, O. D., HASDEMIR, E., TUZEN, M., SARI, H., SUIÇMEZ, M.; Determination of Trace Metal Levels in Seven Fish Species in Lakes in Tokat, Turkey. **Food Chemistry**, 90, 175 - 179, 2005.

MESSERSCHMIDT, I. **Análise Quantitativa por Espectroscopia no Infravermelho Médio Empregando Técnicas de Reflectância e Calibração Multivariada**. Campinas – SP. Tese de Doutorado, IQ/Unicamp, 1999.

NAIDJA, A., HUANG, P. M., ANDERSON, D. W., KESSEL, C. Van. Fourier Transform Infrared, UV-Visible, and X-ray Diffraction Analyses of Organic Matter in Humin, Humic Acid, and Fulvic Acid Fractions in Soil Exposed to Elevated CO₂ and N Fertilization. **Applied Spectroscopy**, 56 (3), 2002.

NAKAGAKI, S. et al. A Cationic Iron (III) Porphyrin Encapsulated Between the Layered Structure of MoS₂. A New Approach to the Synthesis of a Fe-Mo-S System. **Inorg. Chimica. Acta**, 254, 213-217, 1997.

NIEMEYER, J.; CHEN, Y.; BOLLAG, J. M.; Characterization of Humic Acids, Composts, and Peat by Diffuse Reflectance Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, **Soil Sci. Soc. of Am. J.**, 56, 135-130, 1992.

NIXON, S. W.; **Remineralization and nutrient cycling in coastal marine ecosystems**. In: Neilson ; Cronin L. E. (Ed.), Estuaries and Nutrients, Humana Press, Clifton, New Jersey, 111-138, 1981.

NOVOTNY, E. H., **Extração, Fracionamento e Caracterização Espectroscópica de Matéria Orgânica do solo**. Curitiba - PR. Dissertação de Mestrado. Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, 1997.

OLENDZKI, R. N., **Caracterização das Interações de Substâncias Húmicas com a Matéria Inorgânica em Solos de Cultivo de Arroz Irrigado: Contribuição à Aquisição de Dados Essenciais para Avaliação Global do Seqüestro de Carbono no Solo**. Tese de Doutorado. Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, 2006.

OLMOS, F.; NOGUEIRA-NETO, P.; SILVA, R. S.; **Guará: Ambiente, Flora e Fauna dos Manguezais de Cubatão-Santos**. Ed. Empresa das Artes, 2003.

PAINTER, P.; STARSINIC, M.; COLEMAN, M.; **Determination of Functional Groups in Coal by Fourier Transform Interferometry**, In. J. R. Ferraro e L.J. Basile, "Fourier Transform Spectroscopy", Application to Chemical Systems, Academic Press, London, 4, 169-241, 1985.

PAIXÃO, R. E. da, **Avaliação Química e Espectroscópica do grau de Maturação do Composto de Resíduos de Podas e Lodo de Esgoto Industrial em Escala de Laboratório**. Dissertação de Mestrado. Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, 2003.

PARAQUETTI, H. H. M., AYRES, G. A., ALMEIDA, M. D. de, MOLISANI, M. M.; LACERDA, L. D. de – Mercury Distribution, Speciation and Flux in the Sepetiba Bay Tributaries, SE Brazil. **Water Research**, 38, 1439 - 1448, 2004.

PDIGUARATUBA. Plano de Desenvolvimento Integrado de Guaratuba. Prefeitura Municipal de Guaratuba, CD-ROOM, 2002.

PEREIRA, B. F.; **Novas Abordagens no Preparo e na Caracterização de Substâncias Húmicas**. Tese de Doutorado. Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, 2004.

PEREIRA, B. F.; **Caracterização Química, Térmica e Espectroscópica de Húmus Produzidos na Região de Curitiba-PR**. Dissertação de Mestrado. Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, 2000.

PEURAVUORI, J., MONTEIRO, A., EGLITE, L., PIHLAJA, K. Comparative Study for Separation of Aquatic Humin – Type Organic Constituents by DAX-8, PVP and DEAE Sorbiting Solids and Tangential Ultrafiltration: Elemental Composition, Size-Exclusion Chromatography, UV-Vis and FT-IR. **Talanta**, 65, 408 - 422, 2005.

PEURAVUORI, J.; PAASO, N.; PIHLAJA, K. Kinetic study of the thermal by thermogravimetric analysis. **Thermochimica Acta**, 325, 181-193, 1999.

PICCOLO, A. Differences in high performance size exclusion chromatography between humic substances and macromolecular polymers. In: GHABBOUR, E. A., DAVIES, G. (Ed.) Humic substances versatile components of plants, soil and water. Cornwall: **Royal Society of Chemistry**, 24 -111, 2000.

QUEIROZ, A. F. S. **Mangroves de la Baía de Todos os Santos – Salvador – Bahia – Brésil: Ses caractéristiques et l' influence anthropique sur sa géochimie**. Tese de Doutorado, Louis Pasteur Université, Paris.

ROCHA J. C., OLIVEIRA, S. C. de, SANTOS, A. dos. Recursos hídricos: noções básicas sobre o desenvolvimento do saneamento básico. **Saneam. Ambient.**, 49, 36-43, 1996.

ROCHA J. C. et al., Interaction of mercury (II) with humic substances from the Rio Negro (Amazonas States Brazil) by means of ion exchange procedure. **J. Braz. Chem. Soc.**, 9, 79-84, 1998.

ROCHA, J. C., ROSA, A. H. **Substâncias Húmicas Aquáticas: interações com espécies metálicas**. São Paulo: Editora UNESP, 2003.

ROSA, A. H., ROCHA, J. C., FURLAN, M.; Substâncias Húmicas de Turfa: Estudo dos Parâmetros que influenciam no processo de Extração Alcalina. **Quim. Nova**, 23 (4), 2000.

RUSSEL, J. D.; FRASER, A. R.; **Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods**. Cap. 2. Infrared Methods. Edit. M. J. Wilson, Chapman & Hall, London 1994.

SANTOS, E. J., **Determinação de Nutrientes e Contaminantes Inorgânicos em Café Solúvel por Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma de Argônio Induzido (ICP-AES)**. São Paulo – SP. Dissertação de Mestrado. Química Analítica – USP, 1999.

SANTOS, A. L. F., QUEIROZ, A. F. S., MASCARENHAS, L. S., Concentrações de metais pesados em sedimentos de manguezais do estuário do rio Joanes – BA, subsídios para estudos de monitoramento em regiões do litoral norte do Estado da Bahia. **Sitientibus**, Feira de Santana, 17, 197-204, 1997.

SCHNITZER, M., KODAMA, H., RIPMEESTER, J. A., Determination of the Aromaticity of Humic Substances by X-Ray Diffraction Analysis. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 55, 745-750, 1991.

SCHNITZER, M., KHAN, S. U.; Developments in Soil Science: **Soil Organic Matter**. Amsterdam. Elsevier Scientific Publishing Company, 1978.

SCHULTEN, H, R. The three-dimensional structure of humic substances and soil organic matter studied by computational analytical chemistry. **Fresenius J. Anal. Chem.**, 351, 62-73, 1995.

SCHULTEN, H, R., SCHNITZER, M.; A State of the Art Structural Concept for Humic Substances. **Naturwissenschaften.**, 80, 29-30, 1993.

SENNES, V. M. A.; **Uso e Ocupação do Solo e seus Reflexos Ambientais. Estudo de Caso da Margem Ocupada da Baía de Guaratuba/PR**. Monografia de Conclusão de Curso. Setor de Ciências Exatas e de Tecnologia. Pontifícia Universidade Católica do Paraná, 2004.

SHIN, P. K. S., LAM, W. K. C.; Development of a Marine Sediment Pollution Index. **Environ. Pollution**, 113, 281 - 291, 2001.

SIMEONOV, V., MASSART, D. L., ANDREEV, G., TSAKOVSKI, S.; Assessment of Metal Pollution Based on Multivariate Statistical Modeling of 'hot spot' sediments from the Black Sea. **Chemosphere**, 41, 1411 - 1417, 2000.

SILVA, L. da.; **Estruturas químicas dos ácidos húmicos de sedimentos de mangue e o nível de poluição ambiental**. Dissertação de Mestrado. Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, 2001.

SKOOG, Douglas A., **Princípios de Análise Instrumental** - 5º edição - Porto Alegre; Bookman, 2002.

STEVENSON, F. J. **Extraction, fractionation, and general chemical composition of soil organic matter**. In: Humus Chemistry. New York: John Wiley & Sons, New York, 26-53, 1982.

STEVENSON, F. J. **Humus chemistry: genesis, composition, reactions**. 2nd Ed.: John Wiley & Sons, New York, 1994.

TAM, T. N., LESLIE, J. J., MAXWELL, R.; Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform (DRIFT) Spectroscopy in Soil Studies. **Australian Journal Research**, 29, 49 - 67, 1991.

VALLE, T. do, **Nova Metodologia de Fracionamento e Caracterização de Huminas e suas Interações com Constituintes Inorgânicos do Solo**. Dissertação de Mestrado. Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, 2006.

VAN RAIJ, B.; **Análise química do solo para fins de fertilidade**, Fundação Cargil, Campinas, Brasil, 1987.

VOGEL, A. I., **Análise Química Quantitativa**. 5º edição. Editora LTC. Rio de Janeiro, 1992.

VUGMAN, N. V., SILVA, L., MANGRICH, A. S.; **Medição de Poluição Ambiental através de EPR Pulsada de Ácidos Húmicos**. In: XIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada. Águas de Lindóia, SP, 1996.

XING, B. and CHEN Z.; Spectroscopic Evidence for condensed Domains in Soil Organic Matter. **Soil Sci.**, 164 (1), 40 - 47.

WENDLANT, W. W. M.; HECHT, H. G.; **Reflectance Spectroscopy**, New York, Interscience, 1996.

WETZEL, D. L.; **Near-Infrared Reflectance Analysis** - Sleeper Among Spectroscopic Techniques, *Analytical Chemistry*, 55, 1165 -1168, 1983.

www.ihss.gatech.edu/soilhaja.html